JUSTUS LIEBIGS

ANNALEN DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

H. WIELAND

BAND 553

MIT 9 FIGUREN IM TEXT

1942
(Nachdruck 1960)

VERLAG CHEMIE · WEINHEIM/BERGSTR. UND BERLIN
JOHNSON REPRINT CORPORATION · NEW YORK

P.105/42/III

P.378/60

© Verlag Chemie, GmbH., Berlin 1942
Printed in Germany. Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten.
Druck: Lessing Druckerei, Wiesbaden
Verlagsnummer 6005

Inhalt des 553. Bandes.

Seite

Hans Brockmann, Fritz Pohl, Karl Maier und Mohammed Nagib Haschad, Über das Hypericin, den photodynamischen Farbstoff des Johanniskrautes (Hypericum perforatum) 1

Martin Strell und Ekrem Iscimenler, Über Chlorovioline. Mit 1 Figur im Text 53

Hans Fischer und Fritz Gerner, Über Purpurin 3, seine Mesoverbindung und einige Derivate. Synthese von inaktivem Mesopurpurin 3 67

Ludwig Reichel und Juliane Steudel, Über die Bildung von Dihydroflavonol, Flavonol und Synthesen einiger Chalkon-Flavanon-Flavonol-glucoside. Chemie und Biochemie der Pflanzenstoffe. IX. Mitteilung 83

Ludwig Reichel und Roland Schickle, Synthesen einiger Flavanonglucoside unter physiologischen Bedingungen. Chemie und Biochemie der Pflanzenstoffe. X. Mitteilung 98

Rudolf Pummerer, Emil Buchta, Wolfgang Gündel, Wilhelm Kießling, Karl Pfeiffer, Hubert Rath, Karl Schuler und Hans Stinzendörfer, Zur Kenntnis des Dinaphtylendioxyds. III. Mitteilung. Acylierung und Nitrierung 103

Hans Fischer und Fritz Gerner, Teilsynthese des 6-Formylmeso-isochlorin e_4 146

Hans Fischer und Ferdinand Baláž, Über Desvinyl-phyllochlorin, seine Teilsynthese und die des 2-Desvinyl-2-acetylphyllochlorins 166

Alfred Rieche, Richard Meister und Hermann Sauthoff, Über Ozonide und ihre Spaltung. Mit 3 Figuren im Text . 187

Walther Borsche und Jacob Barthenheier, Über Kernacylierungen nach Friedel-Crafts. II 250

Walther Borsche und Friedrich Sinn, Über Kern-acylierungen nach Friedel-Crafts. III. 260

N. A. Puschin, M. Ristić, I. Parchomenko und J. Ubović, Binäre Systeme, zusammengesetzt aus Nitrilen und Halogeniden des Titans, Zinns und Antimons. Mit 5 Figuren im Text 278

Eduard Hertel, Das binäre System Titantetrachlorid-m-Dinitrobenzol. Entgegnung auf die Arbeit von N. A. Puschin, Lj. Nikolić, A. Radojčin und T. Voroponova. 286

Berichtigung 288

Alphabetisches Autorenregister.

Baláž, Ferdinand, siehe Hans Fischer.
Barthenheier, Jacob, siehe Walther Borsche.
Borsche, Walther, und Jacob Barthenheier 250.
Borsche, Walther, und Friedrich Sinn 260.
Brockmann, Hans, Fritz Pohl, Karl Maier und Mohammed Nagib Haschad 1.
Buchta, Emil, siehe Rudolf Pummerer.
Fischer, Hans, und Ferdinand Baláž 166.
Fischer, Hans, und Fritz Gerner 67, 146.
Gerner, Fritz, siehe Hans Fischer.
Gündel, Wolfgang, siehe Rudolf Pummerer.
Haschad, Mohammed Nagib, siehe Hans Brockmann.
Hertel, Eduard 286.
Iscimenler, Ekrem, siehe Martin Strell.
Kießling, Wilhelm, siehe Rudolf Pummerer.
Maier, Karl, s. Hans Brockmann,
Meister, Richard, siehe Alfred Rieche.
Parchomenko, I., siehe N. A. Puschin.
Pfeiffer, Karl, siehe Rudolf Pummerer.
Pohl, Fritz, siehe Hans Brockmann.
Pummerer, Rudolf, Emil Buchta, Wolfgang Gündel, Wilhelm Kießling, Karl Pfeiffer, Hubert Rath, Karl Schuler und Hans Stinzendörfer 103.
Puschin, N. A., M. Ristić, I. Parchomenko und J. Ubović 278.
Rath, Hubert, siehe Rudolf Pummerer.
Reichel, Ludwig, und Juliane Steudel 83.
Reichel, Ludwig, und Roland Schickle 98.
Rieche, Alfred, Richard Meister und Hermann Sauthoff 187.
Ristić, M., siehe N. A. Puschin.
Sauthoff, Hermann, s. Alfred Rieche.
Schickle, Roland, siehe Ludwig Reichel.
Schuler, Karl, siehe Rudolf Pummerer.
Sinn, Friedrich, siehe Walther Borsche.
Steudel, Juliane, siehe Ludwig Reichel.
Stinzendörfer, Hans, siehe Rudolf Pummerer.
Strell, Martin, und Ekrem Iscimenler 53.
Ubović, J., siehe N. A. Puschin

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

553. Band

Über das Hypericin, den photodynamischen Farbstoff des Johanniskrautes (Hypericum perforatum)[1];

von *Hans Brockmann*, *Fritz Pohl*, *Karl Maier* und *Mohammed Nagib Haschad.*

[Aus der Biochemischen Abteilung des Allgemeinen Chemischen Universitätslaboratoriums in Göttingen und dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Reichsuniversität Posen.]

(Eingelaufen am 8. Juli 1942.)

I. Einleitung.

Seit den grundlegenden Untersuchungen v. Tappeiners[2]) ist bekannt, daß fluorescierende farbige Stoffe auf Mikroorganismen photosensibilisierend wirken können, so daß sie im Licht in kurzer Zeit absterben. Man hat diese Erscheinung als „photodynamische" Wirkung bezeichnet. Auch höhere Tiere lassen sich so gegen Licht sensibilisieren. Spritzt man z. B. einem weißen Kaninchen einen fluorescierenden Farbstoff unter die Haut und belichtet es anschließend, so wird das Tier unruhig, führt lebhafte Kratzbewegungen aus und zeigt einen starken Abfall der Körpertemperatur. Bei längerer Belichtung kommt es zu Krämpfen und nach einem Stadium der Somnolenz tritt schließlich der Tod ein. Hält man das Tier dagegen

[1]) Vorgetragen auf der Vortragsveranstaltung des Vereins Deutscher Chemiker in Kassel am 19. Juni 1942.

[2]) H. v. Tappeiner u. A. Jodlbauer, Ergebn. d. Physiologie 8, 698 (1909).

nach Injektion des photodynamischen Stoffes im Dunkeln, so bleibt es völlig normal. Dementsprechend zeigen Tiere mit schwarzem Fell, bei denen nur wenig Licht an die Haut gelangt, keine Sensibilisierungserscheinungen.

Beim Menschen hat man eine erhöhte Lichtempfindlichkeit nach Verabreichung von fluorescierenden Acridinderivaten (Trypaflavin) beobachtet[1]), ferner bei Porphyrie, einer Krankheit, bei der eine vermehrte Bildung von Porphyrinen stattfindet, die stark sensibilisierend wirken[2]).

Interessant ist, daß photodynamische Stoffe in verschiedenen Pflanzen vorkommen, die gelegentlich als Viehfutter dienen. Das ist beim Buchweizen der Fall, nach dessen Verfütterung bei Vieh mit weißem Fell eine als Fagopyrismus oder Buchweizenkrankheit bezeichnete Lichtkrankheit[3]) auftreten kann. Eine ähnliche Lichtschädigung, der Lathyrismus, entwickelt sich beim Vieh nach Verabreichung bestimmter Sorten von Platterbsen[4]). In Südafrika hat man, wenn *Tribulus terrestris* im Futter vorhanden war, eine „Geeldikop" genannte Viehkrankheit beobachtet, die zweifellos durch einen photodynamischen Stoff hervorgerufen wird[5]).

Schon sehr lange bekannt sind Lichtschädigungen, die bei Pferden, Schafen und Rindern nach Verfütterung von Hypericumarten, insbesondere von *Hypericum perforatum* (Johanniskraut), auftreten und als Hartheukrankheit oder Hypericismus bezeichnet worden sind[6]). Die Ursache für diese Lichtkrankheit ist, wie zuerst von W. Hausmann[6]) erkannt wurde, ein roter Farbstoff des Johanniskrautes, das Hypericin oder

---

[1]) Vgl. z. B. H. Videbech, Strahlentherapie 41, 417 (1931).

[2]) Die photodynamische Wirkung verschiedener Porphyrine ist von H. Fischer sowie von W. Hausmann eingehend untersucht worden. Vgl. H. Fischer u. G. A. v. Kemnitz, Z. f. physiol. Chem. 96, 309 (1915); W. Hausmann, Bio. Z. 67, 309 (1914); 265, 105 (1933).

[3]) H. E. W. Lutz u. G. Schmid, Bio. Z. 226, 67 (1930); H. Chick u. P. Ellinger, Chemistry and Industry 1940, 347.

[4]) E. Maleval, Dtsch. Tierärztl. Wschr. 1927, 823.

[5]) J. J. Quin, 17. Rep. Dir. Vet. Service South Africa, 645 (1931).

[6]) Eine erschöpfende Zusammenstellung über Hypericismus findet sich bei W. Hausmann, Strahlentherapie 41, 145 (1931).

Hypericumrot, das durch eine starke rote Fluorescenz ausgezeichnet ist.

Bei keiner der genannten Pflanzen ist der photodynamische Wirkstoff bisher chemisch näher charakterisiert oder gar in reiner Form isoliert worden. Wir hielten es daher für eine lohnende Aufgabe, im Rahmen unserer Arbeiten über Pflanzenfarbstoffe eine eingehendere Untersuchung dieser natürlichen Sensibilisatoren in Angriff zu nehmen und haben uns zunächst mit dem Hypericin beschäftigt.

Das Hypericin ist in dem von Juli bis September blühenden Johanniskraut in eigentümlicher Weise verteilt. Es ist in den gelben Blüten und ebenso in den Stengeln und Blättern in eng umgrenzten Bezirken abgelagert, die dem bloßen Auge als schwarze Pünktchen und Striche erscheinen und mikroskopisch betrachtet eine gleichmäßig braunrote Farbe zeigen. Preßt man die gelben Blüten aus, so erhält man einen blutroten Saft. Diese merkwürdige Erscheinung ist wohl der Anlaß dafür gewesen, daß man seit altersher dem Johanniskraut besondere Wunder- und Heilwirkung zugeschrieben hat[1]). Auch heute noch findet es in der Kräuterheilkunde Verwendung.

Über das Hypericin liegen beginnend mit einer Arbeit von Buchner[2]) aus dem Jahre 1830 einige ältere Untersuchungen vor[3]), bei denen nur amorphe Präparate gewonnen wurden. Ihr wesentliches Ergebnis ist die Feststellung, daß die rot fluorescierenden Lösungen des Farbstoffes charakteristische Absorptionsbanden zeigen, die denen des Oxyhämoglobins ähnlich sein sollen. Etwas eingehender hat sich Cerny[4]) mit dem Hypericin beschäftigt. Er beschreibt es als dunkles, aus kugligen Drusen bestehendes Pulver, ermittelte die Bruttoformel $C_{16}H_{10}O_3$, bestimmte die Lage der Absorptionsbanden und hielt auf Grund einiger wenig überzeugender Abbauversuche eine Flavonstruktur für wahrscheinlich. Aus neuerer

[1]) Historisches über die medizinische Verwendung des Johanniskrautes bei Hasohad, Dissertation Göttingen 1939.

[2]) Buchners Repertorium f. Pharm. 24, 217 (1830).

[3]) Vgl. F. Mayer, Chemie d. organ. Farbstoffe, Bd. II, 3. Aufl. Berlin 1935, S. 164.

[4]) Z. f. physiol. Chem. 73, 371 (1911).

Zeit liegt eine kurze Mitteilung von Joannidès vor, in der die Gewinnung des Farbstoffes als mikrokrystalline Masse beschrieben wird, Analysen aber nicht angegeben sind[1]).

II. Darstellung des Hypericins und Ermittlung der Bruttoformel.

Wir haben uns zunächst bemüht, den Farbstoff in reiner krystallisierter Form zu gewinnen[2]). Als Ausgangsmaterial verwendeten wir die getrockneten fein zermahlenen Blüten von Johanniskraut, die zunächst mit Äther ausgezogen wurden. Dadurch ließ sich ein Teil der Inhaltsstoffe, darunter Chlorophyll und Carotinoide entfernen, während das Hypericin nicht in Lösung ging. An diese Vorbehandlung schloß sich eine Extraktion mit Methanol an. Dabei wurde das Hypericin leicht aus dem Extraktionsgut herausgelöst, und man erhielt eine tiefrote Lösung mit roter Fluorescenz. Alle Versuche, aus dieser Lösung oder ihrem Verdampfungsrückstand durch fraktionierte Fällung oder Extraktion oder mit Hilfe der chromatographischen Adsorption reinen Farbstoff oder wenigstens ein weitgehend angereichertes Rohprodukt zu gewinnen, blieben erfolglos. Schließlich wurde dieses Ziel in überraschend einfacher Weise erreicht. Als nämlich beim Versuch, ein Oxoniumsalz des Farbstoffes zu gewinnen, der Methanolextrakt nach Zusatz von alkoholischer Salzsäure einige Zeit bei niedriger Temperatur aufbewahrt wurde, fiel ein schwarzer, körniger Niederschlag aus, der zwar kein Oxoniumsalz war, sich aber bei näherer Untersuchung als weitgehend angereicherter Farbstoff erwies.

Umlösen dieses Rohproduktes aus den verschiedensten Lösungsmitteln lieferte auch bei vielseitiger Variation der Versuchsbedingungen nur amorphe Präparate. Endlich gelang es, auf einem etwas ungewöhnlichen Wege, nämlich durch Versetzen der gesättigten Pyridinlösung mit methanolischer Salzsäure, den Farbstoff zur Krystallisation zu bringen. Dieses

[1]) M. Z. Joannidès, C. r. Soc. Biol. **105**, 349 (1930).

[2]) H. Brockmann, M. N. Haschad, K. Maier u. F. Pohl, Naturw. **27**, 550 (1939).

Verfahren ist bisher das einzige geblieben, das zu krystallisierten Präparaten führt und eine weitere Reinigung durch Umkrystallisieren gestattet.

Der so zum ersten Male rein erhaltene Farbstoff bildet blauschwarze, rechtwinklige Nadeln, die unter dem Mikroskop in der Durchsicht eine rotviolette Farbe zeigen. Er hat keinen Schmelzpunkt, zersetzt sich von 320° ab und läßt sich im Hochv. nicht sublimieren. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist er mit Ausnahme von Pyridin schwer oder gar nicht löslich. Die roten Lösungen zeigen charakteristische Absorptionsbanden und prächtige rote Fluorescenz, die auf Zusatz von wenig Säure verschwindet. In Lauge löst sich Hypericin mit smaragdgrüner Farbe, die an der Luft schnell unter Abscheidung brauner Flocken eine bräunliche Tönung annimmt. Schwach alkalische Lösungen nehmen bis zum p_H 11,5 den Farbstoff mit roter Farbe auf. In konz. Schwefelsäure ist die Lösungsfarbe grün mit roter Fluorescenz.

Bei der chromatographischen Adsorption an Calciumoxalat erwies sich der krystallisierte Farbstoff einheitlich. Exsiccatortrocknes Hypericin enthält Krystallwasser sowie kleine Mengen Pyridin und Salzsäure, die sich durch längeres Erhitzen auf 180° i. Hochv. entfernen lassen. So getrocknete Präparate sind halogen- und stickstofffrei, enthalten keine Methoxylgruppen und liefern bei der Chromsäure-oxydation nach Kuhn-Roth Essigsäure. Bei der C, H-Bestimmung hat es einige Mühe gemacht, konstante Werte zu erhalten, da der Farbstoff schwer verbrennbar ist, hartnäckig kleine Mengen Lösungsmittel festhält und nach scharfem Trocknen schnell wieder Feuchtigkeit anzieht. Aus den Analysenzahlen ergibt sich als kleinste Formel $C_{15}H_8O_4$. Die darauf umgerechnete Essigsäureausbeute der Chromsäure-oxydation beträgt im Durchschnitt 0,65 Mol.

Eine Molekulargewichtsbestimmung zur Festlegung der Bruttoformel war mit Hypericin wegen seiner geringen Löslichkeit nicht durchzuführen. Es wurde daher versucht, durch Methylierung oder Acylierung zu löslicheren Derivaten zu gelangen, von denen gleichzeitig Aufschluß über die Funktion der Sauerstoffatome zu erwarten war.

Methylierungsversuche mit Diazomethan, Dimethylsulfat und Methyljodid verliefen bisher ergebnislos. Diazomethan griff den Farbstoff nicht merklich an, und bei der Methylierung in alkalischem Medium mit Dimethylsulfat oder Methyljodid machte sich seine Alkaliempfindlichkeit so störend bemerkbar, daß keine einheitlichen Produkte zu erhalten waren. Die Versuche sollen jedoch fortgesetzt werden.

Auch die Darstellung von Acyl-derivaten stieß zunächst auf Schwierigkeiten. Beim Umsatz des Farbstoffes mit Essigsäureanhydrid und Pyridin erhielten wir ein gelbes Acetylprodukt, das nur sehr schwer zur Krystallisation zu bringen war. Es zersetzte sich beim Aufbewahren und gab schwankende Analysenwerte. Erfolgreicher war die Benzoylierung mit Benzoylchlorid und Pyridin. Nach chromatographischer Reinigung des Rohproduktes gelang es, ein Benzoyl-derivat zu erhalten, das in gelben Blättchen krystallisiert und in Benzol und Chloroform gut löslich ist. Ebullioskopische Mikro-molekulargewichtsbestimmungen nach Sucharda und Bobranski[1]) ergaben Werte zwischen 1000 und 1100. Daraus und aus den Ergebnissen der Benzoyl-bestimmung errechnet sich für Hypericin ein Molekulargewicht von 440—480. Die oben angegebene Formel $C_{15}H_8O_4$ ist demnach zu verdoppeln, so daß dem Farbstoff die Bruttoformel $C_{30}H_{16}O_8$ zukommt. Auch die Formel $C_{30}H_{18}O_8$ steht noch in Einklang mit den Analysenzahlen. Auf diese Formeln umgerechnet, beträgt die bei der Chromsäure-oxydation nach Kuhn und Roth erhaltene Essigsäuremenge 1,2—1,3 Mol. Dadurch wird die Anwesenheit von zwei seitenständigen Methylgruppen angezeigt.

Aus den Mikrobenzoylbestimmungen, die wir in verschiedenen Laboratorien durchführen ließen und zum Teil auch selber vornahmen, und aus den Molekulargewichtsbestimmungen ergibt sich, daß unser Benzoyl-derivat 6 Benzoyl-gruppen enthält. Die Benzoylwerte lagen meistens etwas höher als berechnet und zeigten gewisse Streuungen, was darauf zurückzuführen ist, daß schon aus Hypericin selbst unter den

[1]) Ch. Z. 51, 568 (1927).

Bedingungen der alkalischen Verseifung[1]) kleine Mengen saurer Bestandteile abgespalten werden. Wenn auch dadurch an der Zahl der Benzoylgruppen kein Zweifel aufkommen kann, haben wir es doch für notwendig gehalten, diese Zahl noch auf einem anderen Wege sicherzustellen. Das gelang durch die Darstellung des in orangegelben Nädelchen krystallisierenden p-Brombenzoyl-hypericins, aus dessen Bromgehalt sich völlig eindeutig die Anwesenheit von 6 p-Brombenzoyl-resten ergibt. Damit sind von den 8 Sauerstoffatomen des Hypericins 6 als Hydroxylgruppen nachgewiesen.

Hexabenzoyl-hypericin löst sich nicht in kalter Claisen-Lauge und enthält, wie die Bestimmung nach Zerewitinoff-Roth ergibt, keine aktiven Wasserstoffatome. Daraus folgt, daß die beiden restlichen Sauerstoffatome nicht in einer Carboxylgruppe stehen. Sie gehören vielmehr zwei Chinon-CO-Gruppen an, denn bei der reduzierenden Benzoylierung wurde ein allerdings amorphes Benzoylprodukt erhalten, in dem auf Grund der Benzoylbestimmung 8 Benzoyl-reste enthalten sind. Die Anwesenheit einer Chinongruppierung ergibt sich auch aus den weiter unten beschriebenen Reduktionsversuchen. Damit ist die Funktion der 8 Sauerstoffatome des Hypericins aufgeklärt.

III. Das Kohlenstoffgerüst.

Zahlreiche Versuche, durch vorsichtige Oxydation einen stufenweisen Abbau des Hypericins durchzuführen, verliefen ergebnislos. Sie zeigten, daß der Abbau leicht zu kleinen Bruchstücken führt, aus denen keine Schlüsse auf den Bau des Kohlenstoffgerüstes zu ziehen sind.

Aus der Tatsache, daß im Hypericinmolekül bei einer Zahl von 30 C-Atomen nur 16 bzw. 18 Wasserstoff-atome vorhanden sind, ergibt sich, daß der Farbstoff kondensierte aromatische Ringe enthalten muß. Wir haben deshalb versucht, mit Hilfe der Zinkstaubdestillation eine Aufklärung des Kohlenstoffgerüstes zu erreichen. Dabei entstand in sehr kleiner Menge ein rotes Sublimat, das sich mit roter Farbe

[1]) Eine saure Verseifung ließ sich wegen der Schwerlöslichkeit der Benzoylverbindung in Wasser und Alkohol nicht durchführen.

und grünlich-gelber Fluorescenz in Benzol löste, scharfe sehr charakteristische Absorptionsbanden zeigte, und durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd von geringen Mengen farbloser und gelber Begleiter befreit werden konnte. Auch bei Verarbeitung einer großen Zahl von Ansätzen war die Ausbeute für eine Analyse zu gering. Das liegt ohne Zweifel daran, daß Hypericin infolge seines hohen Molekulargewichtes und seiner geringen Flüchtigkeit beim Erhitzen mit Zinkstaub weitgehende Zersetzung erleidet, bevor die reduzierende Wirkung des Zinks einsetzt; ein Fall also, in dem die Anwendung dieser wichtigen Methode ihre Grenze erreicht.

Das Auftreten eines roten Reduktionsproduktes bei der Zinkstaubdestillation ist ungewöhnlich. Da von seiner Aufklärung ein wichtiger Einblick in die Konstitution des Hypericins zu erwarten war, haben wir nach Möglichkeiten gesucht, das rote Produkt auf einem anderen Wege in besserer Ausbeute zu gewinnen.

Neben der Zinkstaubdestillation gibt es noch eine zweite, fast ebenso lange bekannte Methode, durch Reduktion das Grundgerüst einer Verbindung zu ermitteln, nämlich die Umsetzung mit konz. Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur. Sie hat der Zinkstaubdestillation gegenüber den Nachteil, daß tiefergreifende Veränderungen des Grundgerüstes eintreten können, und die oft schlecht krystallisierenden Reduktionsprodukte nicht immer leicht zu charakterisieren sind. Der letztgenannte Nachteil läßt sich bei aromatischen Verbindungen dadurch vermeiden, daß man das Reduktionsprodukt dehydriert, wobei der entsprechende aromatische Grundkohlenwasserstoff entsteht. Auf einem Umwege erreicht man so demnach dasselbe Ziel wie bei der Zinkstaubdestillation. In dieser Form ist die HJ-Reduktion von R. Scholl[1]) mit großem Erfolg zur Darstellung der Stammkohlenwasserstoffe vielkerniger aromatischer Chinone benutzt worden. Auch beim Hypericin hat sich dieses Verfahren bewährt. Zur Reduktion wurde der Farbstoff mit konz. Jodwasserstoffsäure 24 Stunden auf 200° erhitzt. Selbst bei dieser

[1]) R. Scholl u. K. Meyer, B. 67, 1229 (1934).

rigorosen Behandlung trat völliger Umsatz nur dann ein, wenn das Hypericin vorher durch Umfällen in besonders fein verteilte Form gebracht war. Das ölige Reduktionsprodukt lieferte bei der Hochvakuumdestillation ein gelbes Öl, das sich bei der chromatographischen Adsorption als uneinheitlich erwies.

Dieses Gemisch wurde nun der Dehydrierung unterworfen. Vorversuche ergaben, daß sich dafür am besten die von R. Scholl[1]) verwendete Methode eignet, die darin besteht, die Substanz im Vakuum durch eine auf 400° erhitzte Schicht von Naturkupfer zu sublimieren. Ebensogut bewährte sich Palladiumasbest, der schon bei 350° wirksam war. Aus dem öligen, von roten Nädelchen durchsetzten Destillat, das beim Dehydrieren unseres Reduktionsproduktes erhalten wurde, ließen sich durch chromatographische Adsorption und Hochvakuumsublimation rote Nädelchen abtrennen, die keinen Schmelzpunkt hatten. Sie lösten sich mit roter Farbe und gelbgrüner Fluorescenz in Benzol, zeigten genau die gleichen Absorptionsbanden wie das Sublimat der Zinkstaubdestillation, und ließen sich im Mischchromatogramm nicht von diesem trennen. Bei der HJ-Reduktion mit anschließender Dehydrierung bildet sich also aus Hypericin derselbe Stoff wie bei der Zinkstaubreduktion. Die Ausbeute war auch hier gering, so daß eine Analyse nicht durchgeführt werden konnte, aber immerhin besser als bei der Zinkstaubdestillation.

Während unserer Arbeit erschien eine Mitteilung von Clar[2]) über eine interessante Modifikation der Zinkstaubreduktion, die in solchen Fällen von besonderem Wert ist, wo infolge zu geringer Flüchtigkeit der zu untersuchenden Substanz die Zinkstaubdestillation versagt. Sie besteht darin, die Substanz mit Zinkstaub in einer Zinkchloridkochsalzschmelze zu erhitzen, in der viele hochmolekulare aromatische Chinone gut löslich sind. Die Anwendung dieser Methode auf das Hypericin lieferte das gleiche rote, krystallisierte Reduktionsprodukt wie die Zinkstaubdestillation und die HJ-Reduktion mit anschließender Dehydrierung. Die Ausbeute war auch hier gering.

---

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 8. [2]) B. 72, 1645 (1939).

Um das auf drei verschiedenen Wegen aus Hypericin erhaltene rote Reduktionsprodukt zu identifizieren, haben wir die Literaturangaben über die verhältnismäßig kleine Zahl bekannter roter Kohlenwasserstoffe mit den Eigenschaften unseres Produktes verglichen. Von allen diesen Verbindungen schien das *meso-Anthrodianthren* (V) unserem Stoff am ähnlichsten zu sein. Wir haben es daher zum Vergleich nach der Methode von Scholl[1]), der diesen Kohlenwasserstoff entdeckt hat, hergestellt. meso-Anthrodianthren zeigt in Benzol, Pyridin und konz. Schwefelsäure genau die gleichen, sehr charakteristischen Absorptionsbanden wie unser rotes Reduktionsprodukt. Ebenso stimmen die beiden Verbindungen in ihrer Löslichkeit, der grünen Fluorescenzfarbe der Benzollösung und deren Fluorescenzspektrum überein. Beide werden aus Benzol an Aluminiumoxyd II[2]) als rote Zonen adsorbiert, die beim Nachwaschen mit Benzol die Adsorptionssäule gleich schnell passieren. Da meso-Anthrodianthren ebenso wie unser Reduktionsprodukt keinen Schmelzpunkt hat, haben wir zur weiteren Identifizierung an Stelle des Mischschmelzpunktes das Mischchromatogramm verwendet, das diesem an Zuverlässigkeit kaum nachsteht. Bei der Adsorption eines Gemisches beider Verbindungen an Aluminiumoxyd II bildete sich eine einheitliche rote Zone, die beim Nachwaschen ohne Auftrennung durch die Säule wanderte.

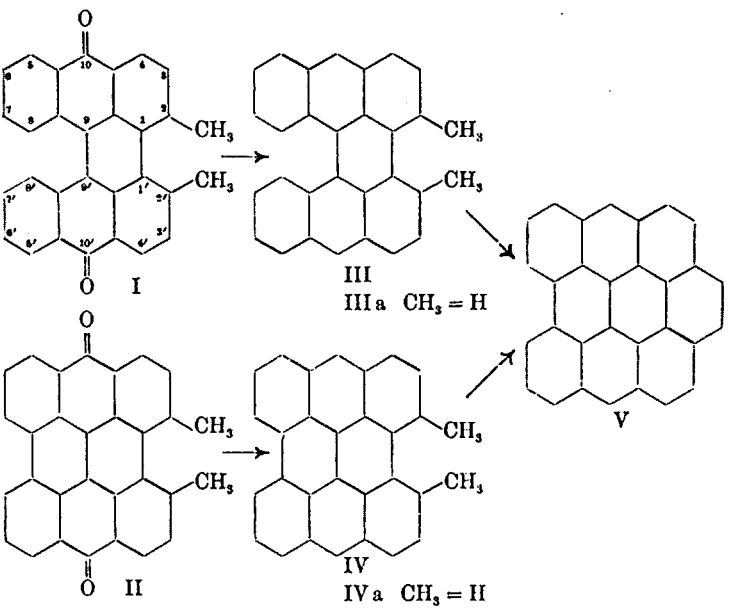
meso-Anthrodianthren gibt mit Brom eine charakteristische Reaktion. Überschichtet man die Benzollösung mit Bromdampf, so fällt beim Schütteln eine unlösliche Bromverbindung aus, deren karmoisinrote Pyridinlösung 2 Absorptionsbanden hat. Genau das gleiche Verhalten zeigt unser rotes Reduktionsprodukt. Seine Bromverbindung stimmt in ihren Absorptionsbanden genau mit der Bromverbindung des Anthrodianthrens überein. Aus allen diesen Befunden glauben wir mit Sicherheit den Schluß ziehen zu dürfen, *daß das auf drei verschiedenen Wegen aus dem Hypericin erhaltene rote Reduktionsprodukt mit meso-Anthrodianthren identisch ist.*

---

[1]) B. 67, 1236 (1934).

[2]) H. Brockmann u. H. Schodder, B. 74, 73 (1941).

meso-Anthrodianthren hat die Bruttoformel $C_{30}H_{14}$. Bei seiner Entstehung aus dem Hypericin wird also dessen Kohlenstoffgerüst nicht abgebaut. Die einfachste Folgerung aus unseren Reduktionsversuchen wäre die, das Anthrodianthren als Stammkohlenwasserstoff des Farbstoffes anzusehen. Da von den 8 Sauerstoffatomen des Farbstoffes 2 als Chinon-CO-Gruppen und 6 als OH-Gruppen vorhanden sind, müßte man ihn demnach als Hexaoxy-anthrodianthron, $C_{30}H_{12}O_8$, auffassen. Diese Formulierung wird aber durch zwei Tatsachen ausgeschlossen, und zwar einmal durch die CH-Werte des Hypericins, insbesondere den Wasserstoffgehalt, der für diese Formel viel zu hoch ist, und zum anderen durch den Nachweis, daß Hypericin zwei Methylgruppen enthält, denn zwei Methylgruppen können in einem Anthrodianthronderivat mit 30 C-Atomen nicht vorhanden sein.



Nun beweist das Auftreten von Anthrodianthren bei unseren Reduktionsversuchen nicht eindeutig, daß dieser Kohlenwasserstoff die Stammsubstanz des Hypericins ist.

Es ist durchaus möglich, daß er sich erst sekundär aus dem eigentlichen, noch die beiden Methylgruppen des Farbstoffes enthaltenden Stammkohlenwasserstoff gebildet hat. Dabei müßte zwischen den beiden Methylgruppen unter Dehydrierung ein Ringschluß eingetreten sein.

Die einzige Möglichkeit zu einer derartigen Entstehung des Anthrodianthrens ist dann gegeben, wenn der Stammkohlenwasserstoff entweder 2, 2′-Dimethyl-meso-benzdianthren (III) oder 2,2′-Dimethyl-naphtodianthren (IV) ist, und im Hypericin demzufolge ein Hexaoxy-derivat des 2,2′-Dimethyl-helianthrons (I) oder des 2,2′-Dimethyl-meso-naphtodianthrons (II) vorliegt.

Diese beiden Formulierungen führen zu den gleichen Bruttoformeln, wie wir sie aus den Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ermittelt haben, und geben eine befriedigende Erklärung für das Auftreten von 1,3 Mol Essigsäure bei der Chromsäure-oxydation[1]). Danach ist also das Anthrodianthren, das bei der Reduktion des Farbstoffes entsteht, als Sekundärprodukt anzusehen. Um diese Folgerung einer weiteren experimentellen Prüfung zu unterziehen, haben wir untersucht, ob sich aus Dimethyl-helianthron (I) und Dimethyl-naphtodianthron (II) unter den beim Hypericin angewandten Bedingungen ebenfalls Anthrodianthren bildet.

IV. Modellversuche.

Bei der Dehydrierung des 2,2′-Dimethyl-helianthrons mit Kupfer wurde von Scholl[2]) das Auftreten geringer Mengen von Anthrodianthren nachgewiesen. Danach war zu erwarten, daß auch bei der HJ-Reduktion und anschließenden Dehydrierung sowohl aus 2,2′-Dimethyl-helianthron als auch aus 2, 2′-Dimethyl-naphtodianthron Anthrodianthren entsteht. Diese Erwartung ist durch unsere Versuche voll bestätigt

[1]) Daß bei Methyl-derivaten vom Typ des Dimethyl-helianthrons und Dimethyl-naphtodianthrons die Essigsäure-ausbeute bei der Chromsäure-oxydation relativ gering ist, ergibt sich aus Kontrollanalysen mit Dimethyl-helianthron, bei denen aus den beiden Methylgruppen 1—1,2 Mol Essigsäure entstand.

[2]) R. Scholl u. K. Meyer, B. 67, 1231 (1934).

worden. Die Ausbeute an rotem Kohlenwasserstoff war etwas besser als beim Hypericin.

Bei der Zinkstaubdestillation lieferten 2,2'-Dimethyl-helianthron und 2,2'-Dimethyl-naphtodianthron ein rotes Sublimat von Anthrodianthren, und zwar in einer Ausbeute, die fast ebenso gering war wie beim Hypericin. Damit ist gezeigt, daß die Bildung von Anthrodianthren bei der Reduktion des Hypericins durchaus mit seiner Formulierung als 2,2'-Dimethyl-helianthron- oder 2,2'-Dimethyl-naphtodianthron-derivat in Einklang steht.

Ein etwas abweichendes Reaktionsbild ergab sich bei der Hochvakuum-zinkstaubdestillation und bei der Zinkstaubschmelze der beiden Chinone. Zwar entsteht auch hier aus beiden Anthrodianthren, doch ist die Dehydrierungstendenz weniger ausgeprägt, so daß sich auch der jeweilige Stammkohlenwasserstoff bilden kann. So erhielten wir aus 2,2'-Dimethyl-helianthron durch Zinkstaubschmelze und vorsichtige Hochvakuumsublimation des Reaktionsproduktes ein rotes Sublimat, aus dem sich durch chromatographische Adsorption ein roter krystallisierter Kohlenwasserstoff gewinnen ließ, der sich in seinen Absorptionsbanden charakteristisch von Anthrodianthren unterscheidet. Wir halten ihn für den bisher unbekannten Stammkohlenwasserstoff des 2,2'-Dimethyl-helianthrons, das 2,2'-Dimethyl-benzdianthren (III). Die gleiche Verbindung konnten wir aus dem Sublimat der Hochvakuum-zinkstaubdestillation abtrennen, wobei als Nebenprodukt eine geringe Menge Anthrodianthren erhalten wurde. Die Analysenwerte des roten Kohlenwasserstoffes liegen für Kohlenstoff etwas niedriger, für Wasserstoff etwas höher als für Dimethyl-benzdianthren berechnet. Das ist offenbar auf eine Beimengung von Di- oder Tetrahydro-dimethyl-benzdianthren zurückzuführen. In der Zinkstaubschmelze entsteht nämlich, wie wir fanden, nur wenig oder kein roter Kohlenwasserstoff. Er bildet sich vielmehr erst bei der Hochvakuumdestillation aus den wasserstoffreicheren Produkten der Zinkstaubschmelze, die zum Teil unverändert mit dem roten Kohlenwasserstoff zusammen sublimieren, und bisher noch nicht völlig abgetrennt werden konnten.

2,2'-Dimethyl-benzdianthren, über das wir an anderer Stelle eingehender berichten werden, bildet leuchtend rote Lösungen, die im Dunkeln beständig sind, im Licht dagegen schnell unter Sauerstoffaufnahme verblassen.

Nach unseren Ergebnissen am Dimethyl-helianthron war zu erwarten, daß aus Dimethyl-naphtodianthron unter den gleichen Versuchsbedingungen der Stammkohlenwasserstoff, das 2,2'-Dimethyl-meso-naphtodianthren entsteht. Diese Erwartung hat sich bestätigt, denn wir erhielten bei der Hochvakuum-zinkstaubdestillation und bei der Zinkstaubschmelze nach chromatographischer Zerlegung des Sublimates eine blaue Fraktion, die kurzwelliger absorbiert als Naphtodianthren. In dieser Fraktion liegt zweifellos der Stammkohlenwasserstoff des Chinons, das 2,2'-Dimethyl-meso-naphtodianthren (IV) vor. Wir konnten es noch nicht in einer zur Analyse ausreichenden Menge darstellen, weil seine Ausbeute sehr gering ist. Als Hauptprodukt entsteht nämlich bei beiden Reduktionsverfahren Anthrodianthren, und zwar bei der Zinkstaubschmelze so glatt, daß bei manchen Ansätzen die blaue Fraktion nicht nachzuweisen war. Es hat also nach diesen Versuchen den Anschein, als ob das Dimethyl-naphtodianthren leichter zum Anthrodianthren dehydriert wird als das Dimethylbenzdianthren.

Wir haben die gleichen Reduktionsversuche auch mit den methyl-freien Chinonen, nämlich dem Helianthron und Naphtodianthron durchgeführt. Aus der letztgenannten Verbindung entsteht in allen Fällen, wie zu erwarten, nur das blaue Naphtodianthren. Helianthron liefert bei der Hochvakuum-zinkstaubdestillation und der Zinkstaubschmelze neben Naphtodianthren den bisher noch unbekannten Grundkohlenwasserstoff, das meso-Benzdianthren (IIIa)[1]). Es krystallisiert in dunkelroten

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Wie wir inzwischen festgestellt haben, ist dieser Kohlenwasserstoff auch von E. Clar in einer noch unveröffentlichten Arbeit erhalten worden. Privatmitteilung in der Monographie von E. Clar, „Aromatische Kohlenwasserstoffe, polycyclische Systeme", Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. 2, Julius Springer 1940.

Nadeln, seine roten Lösungen haben zwei Absorptionsbanden, die etwas langwelliger liegen als die des Dimethyl-benzdianthrens, und am Licht schnell ausbleichen.

Nachdem unsere Modellversuche ergeben hatten, daß bei der Zinkstaubschmelze und der Hochvakuum-zinkstaubdestillation aus 2,2′-Dimethyl-helianthron und 2,2′-Dimethyl-naphtodianthron die Stammkohlenwasserstoffe entstehen, haben wir die Zinkstaubschmelze[1]) des Hypericins wiederholt, um festzustellen, ob sich durch Nachweis von 2,2′-Dimethyl-benzdianthren (III) oder 2,2′-Dimethyl-naphtodianthren (IV) das Ringsystem des Farbstoffes ermitteln läßt. Auch bei wiederholten Ansätzen konnte jedoch keiner der beiden Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden; es wurde immer nur Anthrodianthren gefunden. Wenn Hypericin ein Helianthronderivat wäre, hätte unseren Modellversuchen entsprechend, 2,2′-Dimethyl-benzdianthren entstehen müssen. Daß dies nicht der Fall ist, kann zugunsten der Naphtodianthronformel gedeutet werden[2]).

Daß kein 2,2′-Dimethyl-naphtodianthren nachgewiesen werden konnte, ist kein Argument gegen die Naphtodianthronformel, denn auch bei unseren Modellversuchen bildete sich dieser Kohlenwasserstoff nur in sehr geringer Menge und in einigen Fällen gar nicht. Es ist möglich, daß durch die OH Gruppen des Hypericins seine Entstehung noch mehr erschwert wird. Überdies wäre der Nachweis von 2,2′-Dimethyl-naphtodianthren kein strenger Beweis für die Naphtodianthronformel, denn es könnte auch aus primär gebildetem 2,2′-Dimethyl-benzdianthren durch Ringschluß zwischen C_8 und $C_{8'}$ entstanden sein. Mit Hilfe der Zinkstaubschmelze ist also eine endgültige Aufklärung des Kohlenstoffgerüstes nicht zu erreichen.

---

[1]) Eine Hochvakuum-zinkstaubdestillation des Hypericins kam wegen dessen geringer Flüchtigkeit nicht in Frage.

[2]) Es ist allerdings möglich, daß durch die 6 OH-Gruppen der Verlauf der Reduktion und Dehydrierung so beeinflußt wird, daß auch beim Vorliegen eines Helianthron-ringsystems nur Anthrodianthren gebildet wird.

V. Versuche zur Entscheidung zwischen Helianthron- und Naphtodianthronformel.

Bei unseren weiteren Versuchen haben wir zunächst geprüft, ob eine Entscheidung zwischen den beiden in Frage kommenden Formeln auf einem der folgenden drei Wege zu erreichen war.

Helianthron und seine Derivate gehen bei vorsichtiger Oxydation in 1,1'-Dianthrachinonyle (VII) über[1]). Um festzustellen, ob sich auf diese Weise ein Helianthron-ringsystem im Hypericin nachweisen läßt, wurde Hexabenzoyl-hypericin unter verschiedenen Bedingungen oxydiert. Aus den in geringer Ausbeute erhaltenen Oxydationsprodukten konnte jedoch keine einheitliche Verbindung abgetrennt werden.

Als nächstes wurde geprüft, ob mit Hilfe der Schwefelsäure-reaktion eine Aufklärung möglich war. Hypericin löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner, Helianthron und seine Dimethyl-verbindung mit blaugrüner Farbe. Naphtodianthron und sein Dimethyl-derivat werden dagegen mit roter Farbe aufgenommen. Die Ähnlichkeit zwischen Helianthron und Hypericin bei dieser Reaktion könnte dazu verleiten, das Hypericin als Helianthron-derivat anzusehen. Diese Schlußfolgerung ist jedoch unsicher, denn die Farbe der Schwefelsäurereaktion wird durch die Anwesenheit von OH-Gruppen weitgehend beeinflußt. Infolgedessen erscheint eine grüne Farbreaktion bei Naphtodianthronen, die eine größere Zahl OH-Gruppen enthalten, durchaus möglich.

Eine dritte Möglichkeit zur Entscheidung zwischen der Helianthron- und Naphtodianthron-formel schien sich durch das photochemische Verhalten des Helianthrons und seines Dimethyl-derivates zu bieten. Beide gehen beim Belichten ihrer Lösungen in Naphtodianthron bzw. Dimethyl-naphtodianthron über. Eine entsprechende Reaktion beim Hypericin wäre also ein Beweis für das Vorliegen eines Helianthron-ringsystems. Hypericin und sein Benzoyl-derivat geben aber weder im Sonnenlicht noch unter der Quarzlampe Anzeichen für eine derartige Reaktion. Wenn man von der Möglichkeit

[1]) J. W. C. Haller u. G. A. Perkin, Soc. 125, 1231.

absieht, daß Hypericin ein Helianthron-derivat ist, das an C_8 oder C_8 und $C_{8'}$ eine bzw. zwei OH-Gruppen enthält, spricht dieses Verhalten für die Naphtodianthron-formel, eine Folgerung, die aber dadurch eingeschränkt wird, daß OH-Gruppen in manchen Fällen die Photoreaktion des Helianthrons erschweren können[1]).

Während die angeführten Reaktionen keinen eindeutigen Aufschluß über die Konstitution des Kohlenstoffgerüstes geben, stießen wir bei Reduktionsversuchen am Hypericin auf Farbreaktionen, die uns geeignet erscheinen, eine Entscheidung zwischen den beiden in Frage stehenden Formulierungen herbeizuführen.

Setzt man zu einer Eisessiglösung von Benzoyl-hypericin unter Luftabschluß Zinkstaub, so färbt sich die gelbe Lösung zunächst grün und dann blau und zeigt 2 Absorptionsbanden. Bei Luftzutritt wird sie sofort wieder gelb. Verwendet man als Lösungsmittel Pyridin, das eine geringe Menge Eisessig enthält, dann wird die Lösung zuerst grün und später farblos und bleibt so auch bei nachträglichem Luftzutritt.

Zum Vergleich haben wir entsprechende Versuche mit Helianthron, Naphtodianthron und ihren 2,2'-Dimethyl-derivaten durchgeführt. Alle diese Verbindungen mit Ausnahme des Naphtodianthrons, dessen Löslichkeit zu gering war, verhielten sich in Eisessig so wie Benzoyl-hypericin; sie gaben blaue Lösungen, die sich durch die Lage ihrer Absorptionsbanden unterschieden und durch Lufteinwirkung wieder gelb wurden. In Pyridin, das etwas Essigsäure enthielt, entstanden ebenfalls blaue Lösungen, die aber im Gegensatz zu Benzoyl-hypericin auch bei längerer Einwirkung des Zinkstaubes nicht farblos wurden.

Interessant war das Verhalten der Verbindungen bei der reduzierenden Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub. Helianthron und sein Dimethyl-derivat färbten sich dabei zunächst blau und dann mit fortschreitender Acetylierung rot und behielten diese Farbe auch bei längerem Erhitzen und Luftzutritt. Der bei der Acetylierung auftretende

[1]) A. Eckert u. J. Hampel, B. 60, 1693 (1927).

Farbumschlag ist verbunden mit einer Verschiebung der Absorptionsbanden nach kürzeren Wellenlängen.

Beim Dimethyl-naphtodianthron blieb die Lösung auch nach längerer Einwirkung des Essigsäureanhydrids blau, die Absorptionsbanden aber wurden im Laufe der Acetylierung ebenfalls kurzwelliger. Benzoyl-hypericin gab unter den gleichen Bedingungen ebenfalls eine blaue Lösung, deren Absorptionsbanden im Verlauf der Essigsäureanhydrid-Einwirkung auch ins kurzwelligere Gebiet verschoben wurden.

Verwendete man Pyridin als Lösungsmittel, dann traten zunächst die eben beschriebenen Farbreaktionen auf, nach kurzer Zeit aber wurden alle Lösungen farblos.

Die Konstitution der farbigen Reduktionsprodukte ergibt sich aus folgenden Versuchen. Helianthron liefert mit Natriumhyposulfit[1]) in alkalischer Lösung eine grüne Küpe, aus der Scholl[2]) amorphes Di-p-brombenzoyl-dihydro-meso-benzdianthron (VIII) erhielt. In der grünen Küpe ist also das Hydrochinon (VIIIa) des Helianthrons vorhanden.

Andererseits konnten wir aus dem blauen Zinkstaub-Reduktionsprodukt des Helianthrons durch Acetylieren eine dunkelrote krystallisierte Verbindung[3]) gewinnen, die sich als Diacetat erwiesen hat. Danach war anzunehmen, daß das blaue Reduktionsprodukt ebenso wie das der alkalischen Küpe das 10,10'-Dihydro-helianthron ist. Um dies zu beweisen, haben wir die rote Pyridinlösung unseres Diacetats unter Luftabschluß mit Lauge behandelt. Dabei entstand unter Abspaltung der Acetyl-gruppen eine grüne Lösung, welche die gleiche Endabsorption im Rot zeigte wie die grüne alkalische Küpe, und so wie diese an der Luft sofort gelb wurde.

Ferner haben wir die grüne Küpe des Helianthrons mit Benzoylchlorid umgesetzt und dabei eine krystallisierte Benzoylverbindung erhalten. Sie löst sich ebenso wie unser durch

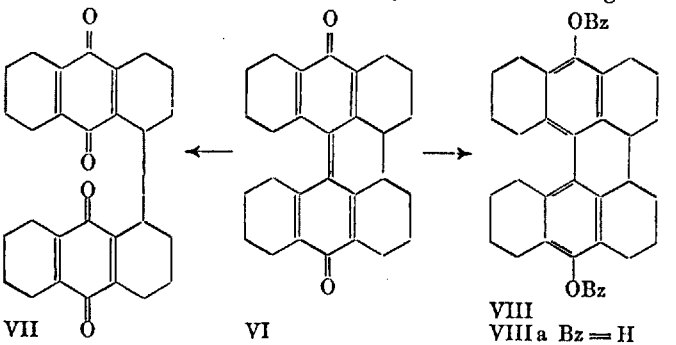
---

[1]) In der älteren Literatur als Hydrosulfit bezeichnet.

[2]) R. Scholl u. J. Mansfeld, B. 43, 1734 (1910).

[3]) Die reduzierende Acetylierung des Helianthrons wurde zuerst von J. Potschiwauscheg, B. 43, 1746 (1910), durchgeführt, der dabei ein amorphes Produkt erhielt, dessen Analysen auf die Formel des Diacetates stimmten.

reduzierende Acetylierung erhaltenes Diacetat mit roter Farbe in Benzol und stimmt mit diesem in den Absorptionsbanden überein. Ebenso wie das Diacetat bleicht sie im Licht schnell aus. Aus diesen Versuchen folgt, daß die beiden Reduktionsprodukte identisch sind, Helianthron also durch Zinkstaub ebenso wie durch Hyposulfit zu seinem Hydrochinon reduziert wird. Die langwelligere Absorption und die dadurch bedingte grüne Farbe in der alkalischen Küpe ist darauf zurückzuführen, daß hier das Salz des Hydrochinons vorliegt.

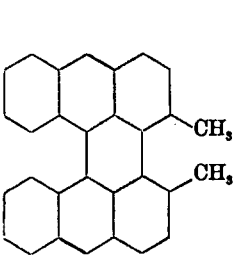


VII VI VIII

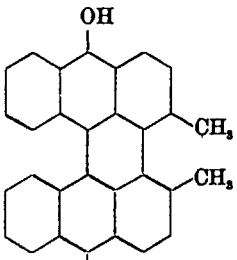
VIII a Bz = H

Für das blaue Reduktionsprodukt des 2,2'-Dimethylnaphtodianthrons wird man in Analogie zum Helianthron ebenfalls eine Hydrochinonstruktur (XV) annehmen dürfen. Das gleiche gilt für das blaue Reduktionsprodukt des Hexabenzoyl-hypericins, das bei der reduzierenden Benzoylierung in das schon erwähnte Octabenzoyl-hypericin übergeht.

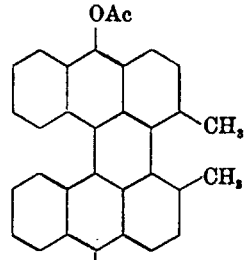
Es bleibt noch die Frage zu erörtern, warum der Übergang der Chinone in die Hydrochinone mit einer so starken Farbvertiefung verknüpft ist. Für die Klärung dieser Frage war es wichtig, daß wir durch die Gewinnung des bisher unbekannten *meso-Benzdianthrens* (IXa) und seines 2,2'-Dimethyl-derivates (IX) sowie des *2,2'-Dimethyl-meso-naphtodianthrens* (XIV) in der Lage waren, diese Stammkohlenwasserstoffe unserer Chinone mit den Reduktionsprodukten spektroskopisch zu vergleichen. Zur Erläuterung dieses Vergleiches, den wir mit dem Helianthron beginnen, ist unter den Formeln der Verbindungen die Lage der Absorptionsbanden (in mμ) in Benzol angegeben.



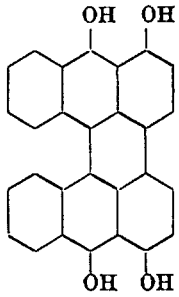
IX 543, 503
IXa $CH_3 = H$ 564, 523



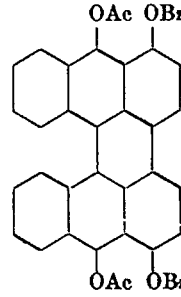
X 579, 545[1])
Xa $CH_3 = H$ 604, 561[1])



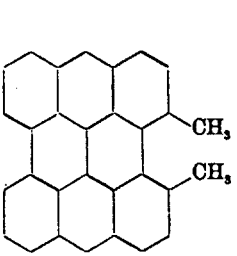
XI 555, 515
XIa $CH_3 = H$ 573, 533



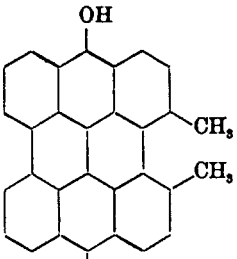
XII 613, 568[1])



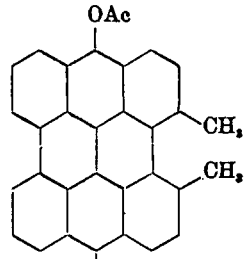
XIII 572, 529
XIIIa Bz = Ac 577, 537



XIV 632, 586



XV 688[1])



XVI 633, 583

Der Stammkohlenwasserstoff des Helianthrons, das meso-Benzdianthren (IX a) ist nach unseren Befunden dunkelrot und gibt in Benzol und Pyridin karmoisinrote Lösungen mit zwei

[1]) Gemessen in Eisessig.

Absorptionsbanden. Die 10,10'-Dioxy-verbindung dieses Kohlenwasserstoffes (Xa) ist nach dem oben Gesagten identisch mit dem blauen Produkt der Zinkstaubreduktion und dem grünen Küpenprodukt. Ihre Absorption ist durch die beiden OH-Gruppen langwelliger als die des Stammkohlenwasserstoffes, was in Übereinstimmung mit Befunden an ähnlich gebauten Verbindungen steht. Daß das Hydrochinon des Helianthrons blau ist, beruht also darauf, daß es das Dioxyderivat eines sehr langwellig absorbierenden Kohlenwasserstoffes ist, bei dessen Entstehung die chinoide Struktur des Helianthron-ringsystems in eine rein aromatische übergeht. Die leichte Oxydierbarkeit des farbigen Hydrochinons ist nicht überraschend, da schon Anthrahydrochinon sich an der Luft momentan oxydiert.

Gibt man zu der blauen Lösung des 10,10'-Dioxy-benzdianthrens (Xa) unter Luftabschluß Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so werden die beiden OH-Gruppen acetyliert, und die Lösung färbt sich rot. Dabei verschiebt sich das erste Absorptionsmaximum um 31 mμ nach kürzeren Wellenlängen; die Absorptionsbanden des roten Diacetats (XIa) sind um 9 mμ langwelliger als die des Stammkohlenwasserstoffes (IXa). Auch diese Verschiebung der Absorption steht im Einklang mit der Erfahrung. Da die OH-Gruppen verestert sind, ist eine Rückoxydation zum Chinon unmöglich und die rote Farbe des Diacetats bleibt infolgedessen bei Luftzutritt bestehen. Im Licht bleichen seine Lösungen schnell aus.

2,2'-Dimethyl-helianthron gibt die gleichen Reaktionen wie Helianthron, nur sind, bedingt durch die beiden Methylgruppen, alle Absorptionsbanden etwas kurzwelliger. Auch hier absorbiert das Diacetat des Hydrochinons (XI) etwas (12 mμ) langwelliger als der Stammkohlenwasserstoff.

Naphtodianthren, der Stammkohlenwasserstoff des Naphtodianthrons, löst sich mit blauer Farbe. Das Reduktionsprodukt des Naphtodianthrons sollte wegen der beiden OH-Gruppen in 10,10'-Stellung langwelliger absorbieren als der Stammkohlenwasserstoff. Diese Folgerung läßt sich am Naphtodianthron wegen seiner sehr geringen Löslichkeit nicht experimentell prüfen, wohl aber am 2,2'-Dimethyl-naphto-

dianthron. Sein Reduktionsprodukt (XV) absorbiert in der Tat wesentlich langwelliger als XIV, bestätigt also die Erwartung. Durch Acetylierung verschiebt sich die Absorption nach kürzeren Wellenlängen, und zwar stimmen die Banden der blauen Diacetyl-verbindung (XVI) in ihrer Lage fast genau mit denen des blauen Stammkohlenwasserstoffs (XIV) überein.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich folgendes: Da die Acetyl-verbindung des reduzierten Helianthrons und seines 2,2′-Dimethyl-derivates sowie des 2,2′-Dimethyl-naphtodianthrons annähernd die gleichen Absorptionsbanden und infolgedessen die gleiche Farbe haben wie die dazugehörigen Stammkohlenwasserstoffe, von denen der eine rot, der andere blau ist, läßt sich durch acetylierende Reduktion leicht entscheiden, ob eine Verbindung Helianthron oder Naphtodianthron ist. Denn durch diese Reaktion wird gewissermaßen die Farbe des Stammkohlenwasserstoffes sichtbar gemacht.

Für die Konstitutionsermittlung des Hypericins ist nun die Frage wichtig, ob sich dieses Verfahren auch beim Hexabenzoyl-hypericin anwenden läßt, das nach unseren Ergebnissen entweder ein Hexabenzoyloxy-2,2′-dimethyl-helianthron oder -naphtodianthron ist. Das hängt allein davon ab, in welcher Weise die Benzoyloxy-gruppen die Lage der Absorptionsbanden beeinflussen. Nehmen wir zunächst einmal an, sie hätten keinen nennenswerten Einfluß. Dann müßten, wenn Hypericin ein Naphtodianthron-derivat ist, die Banden des acetylierend reduzierten Benzoyl-hypericins annähernd die gleiche Lage haben wie die des acetylierend reduzierten 2,2′-Dimethyl-naphtodianthrons (XVI) und seines Stammkohlenwasserstoffes (XIV) und die Reaktionslösung wäre blau. Falls aber Hypericin ein Dimethyl-helianthron-derivat ist, müßten Farbe und Absorptionsbanden nach der acetylierenden Reduktion sehr ähnlich sein wie beim acetylierend reduzierten 2,2′-Dimethyl-helianthron (XI) oder beim Dimethyl-benzdianthren (IX).

Der Versuch zeigt, daß Benzoyl-hypericin bei der acetylierenden Reduktion ein blaues Acetylprodukt gibt, dessen Banden nur um einige Millimikron kurzwelliger sind als die des 2,2′-Dimethyl-naphtodianthrens (XIV) oder seiner 10,10′-Di-

acetoxy-verbindung (XVI). Wenn also Benzoyloxy-gruppen keinen nennenswerten Einfluß auf die Lage der Absorptionsbanden ausüben, folgt aus diesem Ergebnis eindeutig, daß Hypericin ein Hexaoxy-2,2′-dimethyl-naphtodianthron ist.

Wenn dagegen die 6 Benzoyloxy-gruppen des Benzoylhypericins die Absorption beträchtlich ins langwellige Gebiet verschieben, wird diese Folgerung hinfällig. Hypericin wäre dann ein Hexaoxy-2,2′-dimethyl-helianthron. Die 6 Benzoyloxy-gruppen müßten in diesem Falle die Absorptionsbanden von 555 mμ (Hauptabsorptionsmaximum des acetylierend reduzierten Dimethyl-helianthrons XI) nach 628 mμ (Hauptabsorptionsmaximum des acetylierend reduzierten Benzoylhypericins) verschieben.

Die Frage, wie Benzoyloxy-gruppen die Lage der Absorptionsbanden beeinflussen, haben wir am 4,4′-Dioxyhelianthron untersucht. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Essigsäure unter Luftabschluß entsteht eine blaue Lösung, die an der Luft wieder gelb wird. Die Banden der blauen Lösung, die das 4,4′,10,10′-Tetraoxy-benzdianthren (XII) enthält, sind langwelliger als die des 10,10′-Dihydro-helianthrons (Xa). Acetyliert man die OH-Gruppen, so färbt sich die Lösung rot und die Absorptionsbanden werden kurzwelliger, und zwar liegen sie nur um 4 mμ langwelliger als die des 10,10′-Diacetoxy-benzdianthrens (XIa). Ein Zuwachs an 2 Acetoxy-gruppen macht sich also wenig bemerkbar. Geht man von der Dibenzoyl-verbindung des 4,4′-Dioxy-helianthrons aus und reduziert diese acetylierend, so erhält man eine rote Lösung, deren Banden etwas kurzwelliger sind als die des 10,10′-Diacetoxybenzdianthrens. Die beiden Benzoyloxy-gruppen verschieben also nur sehr wenig, und zwar nach kürzeren Wellenlängen.

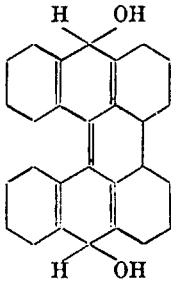
Beim 4,4′-Dioxy-naphtodianthron konnten wir entsprechende Versuche nicht durchführen, da die Benzoylverbindung zu wenig löslich ist.

Die Ergebnisse am Dioxy-helianthron scheinen uns dafür zu sprechen, daß auch vier weitere Benzoyl-gruppen die Lage der Absorptionsbanden nicht erheblich beeinflussen werden, sie jedenfalls nicht wesentlich langwelliger machen. Diese Frage bedarf selbstverständlich noch der weiteren Prüfung,

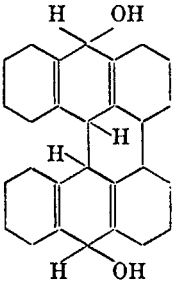
eine Aufgabe, die wir in Angriff genommen haben und von der eine endgültige Klärung der Alternative Helianthron-Naphtodianthron beim Hypericin zu erhoffen ist. Immerhin glauben wir, in den bisher vorliegenden optischen Befunden schon einen Hinweis dafür sehen zu dürfen, daß Hypericin ein Hexaoxy-2,2'-dimethyl-naphtodianthron ist.

Bei der Zinkstaubreduktion kann, wie schon erwähnt, die Reduktion über die farbige Stufe hinausgehen, wobei sich gelbe oder farblose Produkte bilden. Sie sind wahrscheinlich als Tetra- bzw. Hexahydroprodukte im Sinne der Formeln (XVII) und (XVIII) aufzufassen[1]).

XVII



XVIII



Diese Hydro-derivate bilden sich in allen Fällen als Endprodukte bei der acetylierenden Reduktion in Pyridin. In Essigsäureanhydrid dagegen entstehen sie nur aus den hydroxylhaltigen Chinonen, während bei den hydroxylfreien die Reduktion auf der farbigen Stufe stehen bleibt. Aus manchen farblosen Acetyl-produkten kann durch Dehydrieren mit Chloranil die farbige Stufe regeneriert werden. Bei der Reduktion ohne Essigsäureanhydrid wurden gelbe Reduktionsprodukte nur bei den hydroxylhaltigen Chinonen erhalten, und zwar bei ihnen auch nur, wenn als Lösungsmittel Pyridin verwendet wurde.

Hypericin wird in Eisessig durch Zinkstaub bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich verändert. Offenbar wird durch die OH-Gruppen das Oxydationspotential der Chinon-

[1]) Vgl. J. Potschiwauscheg, B. 43, 1746 (1910). Analoge Formeln wird man für die Reduktionsprodukte des Naphtodianthrons annehmen dürfen.

gruppierung soweit herabgesetzt, daß eine Wasserstoffaufnahme nicht mehr erfolgen kann. Hypericin gleicht also in dieser Hinsicht den nicht verküpbaren vielkernigen Chinonen. In Pyridin, das eine kleine Menge Essigsäure enthält, bildet sich bei der Einwirkung von Zinkstaub unter Luftabschluß eine bräunlich rote Lösung mit verwaschenen Absorptionsbanden.

VI. Die Stellung der Hydroxylgruppen.

Wenn Hypericin ein Hexaoxy-naphtodianthron ist, besteht wenig Aussicht, durch Abbau zu Produkten zu gelangen, aus deren Konstitution sich die Stellung der OH-Gruppen im Farbstoff ermitteln läßt, eine Überlegung, die durch unsere erfolglosen Oxydationsversuche bestätigt wird. Unter diesen Umständen schien es das Gegebene, zunächst einmal zu ermitteln, wieviel OH-Gruppen in Nachbarstellung zu den CO-Gruppen stehen. Unsere Bemühungen, diese Frage durch Methylierung zu entscheiden, die bei aromatischen Oxychinonen im allgemeinen nur die nicht α-ständigen Hydroxyle erfaßt, haben bisher nicht zum Ziel geführt, da es, wie schon erwähnt, nicht gelang, definierte Methylierungsprodukte zu erhalten. Auch die Methode, die nicht α-ständigen OH-Gruppen mit Sarkosinanhydrid umzusetzen[1]), ist wegen der geringen Löslichkeit des Hypericins nicht anzuwenden.

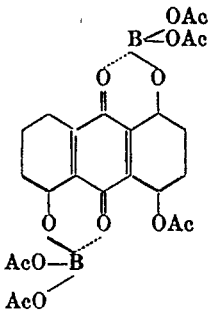
Ein wertvolles, von O. Dimroth[2]) aufgefundenes Verfahren zum Nachweis von α-ständigen OH-Gruppen in Oxyanthrachinonen besteht darin, sie mit Boressigsäure-anhydrid zu verestern. Die entstehenden Acetborsäure-ester sind intensiv gefärbt und ihre Lösungen zeigen, namentlich wenn 2 α-Hydroxyle verestert sind, scharfe Absorptionsbanden und starke Fluorescenz. β-ständige OH-Gruppen reagieren mit Boressigsäure-anhydrid nicht, sie werden aber beim Erwärmen durch das als Lösungsmittel dienende Essigsäureanhydrid acetyliert. Stehen 2 OH-Gruppen in Nachbarstellung zu derselben Ketogruppe wie im 1,8-Dioxy-anthrachinon, so wird

[1]) K. Wallenfels, B. 74, 1598 (1941).

[2]) O. Dimroth u. T. Faust, B. 54, 3020 (1921); O. Dimroth, A. 446, 97 (1925).

nur die eine mit Boressigsäure verestert, die andere wird beim Erwärmen acetyliert. Sind wie im 1,4,5-Trioxy-anthrachinon 3 α-ständige OH-Gruppen vorhanden, dann reagieren die in 1- und 5-Stellung befindlichen mit Boressigsäure, die an C_4 wird acetyliert (XIX).

XIX



Bei Zugabe von Boressigsäure-anhydrid zur roten Lösung des Hypericins in Essigsäureanhydrid tritt sofort ein Farbumschlag nach Grün ein. Die Lösung fluoresciert rot und hat scharfe Absorptionsbanden, die wesentlich langwelliger sind als die der Ausgangslösung. Aus dieser starken Verschiebung der Absorption und dem Auftreten von Fluorescenz ziehen wir den Schluß, daß im Hypericin mindestens zwei α-ständige OH-Gruppen vorhanden sind.

Erwärmt man die grüne Lösung, so erfolgt eine geringe Verschiebung der Absorptionsbanden nach kürzeren Wellenlängen, die grüne Farbe aber bleibt bestehen. Diese Verschiebung ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß beim Erwärmen eine oder mehrere β-ständige OH-Gruppen acetyliert werden. Offenbar werden aber bei dieser Reaktion nicht alle noch freien OH-Gruppen umgesetzt, wie sich aus folgenden Versuchen ergibt.

Setzt man zu einer Lösung des Benzoyl- oder Acetylhypericins in Essigsäureanhydrid einen Überschuß von Boressigsäure-anhydrid, so tritt in der Kälte keine Farbänderung ein. Erwärmt man jedoch einige Zeit, dann wird die gelbe Lösung orangefarben und zeigt rötliche Fluorescenz. Gleichzeitig werden 2 Absorptionsbanden sichtbar, die wesentlich kurzwelliger sind als die des grünen aus Hypericin beim

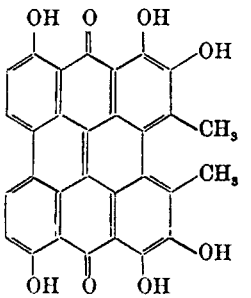
Erwärmen erhaltenen Acetborsäure-esters. Allem Anschein nach findet bei der Einwirkung von Boressigsäure-anhydrid auf das Benzoyl- bzw. Acetyl-hypericin eine Umesterung statt, bei der zwei α-ständige Benzoyl- bzw. Acetyl-gruppen durch Boressigsäure verdrängt werden. Daß eine solche Umesterung möglich ist, konnten wir an Acetyl- und Benzoyl-derivaten von Oxy-anthrachinonen zeigen.

So gibt die Dibenzoyl- und Diacetyl-verbindung des Chinizarins beim Kochen mit Boressigsäure-anhydrid nach einiger Zeit die gleichen Absorptionsbanden wie der aus freiem Chinizarin entstandene Acetborsäure-ester. Bei der Acetyl- und Benzoyl-verbindung des Chrysazins (1,8-Dioxy-anthrachinon) und des Anthrarufins (1,5-Dioxy-anthrachinon) fanden wir das gleiche Verhalten.

Im Acetborsäure-ester, der aus Acetyl- bzw. Benzoyl-hypericin entsteht, sind zweifellos außer den beiden in Reaktion getretenen OH-Gruppen noch alle anderen acetyliert bzw. benzoyliert, denn in Essigsäure-anhydrid kann eine Verseifung dieser Gruppe nicht eintreten. Wenn nun beim Umsatz des Hypericins mit Boressigsäure-anhydrid in der Wärme außer den beiden mit Acetborsäure veresterten OH-Gruppen auch alle anderen mit acetyliert würden, müßte das gleiche orangefarbene Produkt entstehen wie aus Acetyl-hypericin. Das ist aber nicht der Fall, sondern beim Erwärmen des Hypericins mit dem Reagens verschieben sich die Banden etwas nach kürzeren Wellenlängen, aber die Lösung bleibt grün. Daraus scheint uns hervorzugehen, daß in diesem Falle nicht vollständig acetyliert wird, sondern daß im Gegensatz zum orangefarbenen Produkt das grüne noch unveresterte Hydroxylgruppen enthält, wodurch die tiefere Farbe zustande kommt. Da α-ständige OH-Gruppen meistens stärker farbvertiefend wirken, als solche in anderen Stellungen, halten wir es für wahrscheinlich, daß in dem grünen Acetborsäure-ester noch ein oder zwei freie α-Hydroxyle außer den beiden mit Acetborsäure veresterten vorhanden sind. Ob die schwere Acetylierbarkeit dieser Hydroxyle auf sterische Hinderung zurückzuführen ist, muß durch weitere Versuche geklärt werden. Bei den bisher in dieser Richtung durchgeführten Versuchen

ist es gelungen, ein dem Hypericin analoges Verhalten beim Umsatz mit dem Reagens von Dimroth auch bei einem Poly-oxy-anthrachinon und seiner Acyl-verbindung nachzuweisen. Wenn es sich beim weiteren Studium der Boressigsäure-reaktion als richtig erweisen sollte, daß im Hypericin 4 OH-Gruppen in Nachbarstellung zu den beiden CO-Gruppen stehen, dann erscheint es uns nicht ausgeschlossen, daß die beiden restlichen Hydroxyle in Nachbarstellung zu den α-Hydroxylen stehen, etwa so wie es die Formel (XX) angibt.

XX



Unsere bisherigen Versuche haben erkennen lassen, daß im Hypericin ein neuer und bemerkenswerter Typ eines Naturfarbstoffes vorliegt, der zeigt, daß die Pflanze befähigt ist, auch vielkernige aromatische Ringsysteme aufzubauen. Von Interesse ist die Frage, ob noch andere ähnlich gebaute Farbstoffe in der Natur vorkommen. Ein erster Hinweis dafür findet sich in einer uns erst kürzlich zugänglich gewordenen Arbeit von Raistrick[1]) über das Penicilliopsin. Dieser Farbstoff, der in *Penicilliopsis clavariaeformis* vorkommt und in reiner Form isoliert werden konnte, hat die Bruttoformel $C_{30}H_{24}O_8$. Er geht in bestimmten Lösungsmitteln bei Luftzutritt in Oxy-penicilliopsin $C_{30}H_{20}O_9$ über, aus dem sich im Licht ein Isomeres bildet, das in seinem Absorptionsspektrum und sonstigen Eigenschaften dem Hypericin außerordentlich ähnlich, aber nicht mit ihm identisch ist[2]).

[1]) A. E. Oxford u. H. Raistrick, Bio. J. **34**, 790 (1940).

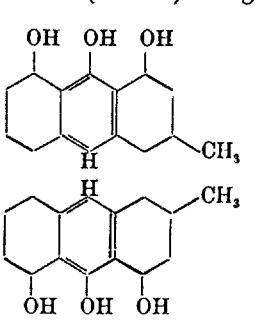
[2]) In unreiner Form ist das Lichtumwandlungsprodukt des Oxy-penicilliopsins schon früher unter dem Namen „Mykoporphyrin" beschrieben worden. Vgl. dazu H. Fischer u. G. Niemann, Z. f. physiol. Chem. **146**, 215 (1925); H. Fischer u. O. Hess, ebenda **187**, 136 (1930).

Raistrick hält es für wahrscheinlich, daß das bestrahlte Oxy-penicilliopsin ein Helianthron- oder Naphtodianthronderivat ist.

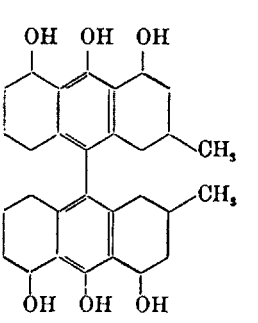
Ferner ist aus der Tannenlaus (*Pineus strobi*) ein Farbstoff, das Strobinin[1]) isoliert worden, das nach Dhéré ein ähnliches Absorptions- und Fluorescenzspektrum zeigt wie Hypericin. Als Bruttoformel ist $C_{30}H_{24}O_8$ angegeben.

Die Erkenntnis, daß Hypericin ein Naphtodianthron- oder Helianthron-derivat ist, führt zu der Frage, wie die Pflanze solche aromatischen Ringsysteme aufbaut. Eine Möglichkeit zu einer derartigen Synthese unter biologischen Bedingungen sehen wir in folgendem Wege. Oxy-anthrachinone, die bekanntlich in einer Reihe von Pflanzen aufgefunden worden sind, lassen sich leicht zu den entsprechenden Anthranolen bzw. den tautomeren Anthronen reduzieren[2]). Ein solches Anthranol (XXI), und zwar das der Chrysophansäure, findet sich im Chrysarobin, dem Hauptbestandteil des „Goapulvers"[3]). Durch Dehydrierung lassen sich 2 Moleküle Anthranol leicht zum Dianthranol verknüpfen. Auf das Chrysarobin-anthranol übertragen, müßte diese Reaktion zu dem Oxy-dianthranol (XXII) führen, das bei vorsichtiger Oxydation in das meso-Dianthronderivat (XXIII) übergeht. Da sich das unsubstituierte

XXI



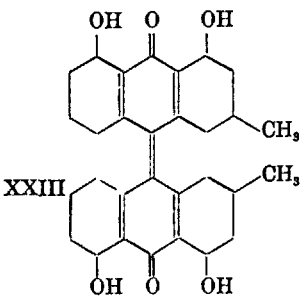
XXII



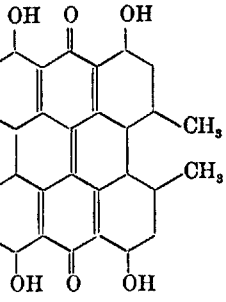
[1]) B. K. Blount, Soc. 1936, 1034.

[2]) A. G. Perkin u. Th. Whattam, Soc. 121, 289.

[3]) Goapulver, auch Ararobapulver genannt, ist eine Droge, die aus den farbigen Abscheidungen besteht, die sich in den Markhöhlen von *Arariba rubra* bilden, eines Baumes, der in Brasilien heimisch ist. Vgl. O. Hesse, A. 309, 53 (1899).



XXIII



XXIV

meso-Dianthron im Licht unter Dehydrierung in meso-Naphtodianthron überführen läßt, ist eine analoge Reaktion auch bei dem Dianthron (XXIII) zu erwarten, wobei sich die Verbindung XXIV bilden müßte. Versuche, auf diesem Wege eine Synthese hypericinähnlicher Verbindungen durchzuführen, haben wir in Angriff genommen.

VII. Pflanzenphysiologisches.

Daß Hypericin nicht nur in den Blüten, sondern auch in den Knospen, Blättern und Stengeln von *Hypericum perforatum* vorkommt, ist eingangs schon erwähnt worden. Um die Farbstoffmenge in den verschiedenen Teilen der Pflanze zu ermitteln, haben wir colorimetrische Bestimmungen mit Hilfe eines Spektralcolorimeters durchgeführt, bei denen die aus den verschiedenen Organen extrahierte Farbstoffmenge in Pyridinlösung mit einer Standardlösung von reinem Hypericin verglichen wurde. Durch dieses Verfahren, bei dem auf gleiche Stärke der charakteristischen Absorptionsbanden eingestellt wird, läßt sich der Einfluß anderer farbiger Inhaltstoffe, der bei einer einfachen colorimetrischen Messung sehr störend wirkt, weitgehend ausschalten.

Die Messungen haben ergeben, daß der Farbstoffgehalt der gelben Blütenblätter am größten ist. Ein Vergleich zwischen frischen Blüten und Knospen zeigte, daß schon in der Knospe etwa die gleiche Farbstoffmenge vorhanden ist wie in der Blüte. In Blättern und Stengeln kommt, bezogen auf Trockensubstanz, etwa 9—10-mal weniger Hypericin vor als in den Blütenblättern. Die Farbstoffbildung setzt schon in einem

frühen Entwicklungsstadium der Pflanze ein, denn bereits bei ganz jungen Pflanzen fanden wir in Blättern und Stengeln die gleiche Farbstoffkonzentration wie in der ausgewachsenen Pflanze.

Auch in *Hypericum hirsutum* haben wir in jungen und ausgewachsenen Exemplaren den Hypericingehalt der ganzen Pflanze bestimmt und in beiden Fällen gleich hoch gefunden. Er ist jedoch wesentlich geringer als in *Hypericum perforatum.* Außer diesen beiden Arten enthält auch *Hypericum crispum* Hypericin[1]) und nach Kozniewski[2]) soll der Farbstoff in allen *Hypericaceen* vorkommen.

Die Hypericin enthaltenden Zellen von *Hypericum perforatum* zeigen unter dem Mikroskop eine gleichmäßig braunrote Farbe. Preßt man frische Blüten, so erhält man einen dunkelroten Preßsaft, dessen p_H-Wert etwa 4,6 beträgt. Hypericin ist also in der Pflanze in gelöstem Zustand vorhanden.

Während sich Hypericin aus der Pflanze leicht mit Methanol herauslösen läßt, ist es in krystallisiertem Zustand in Methanol kaum löslich. Dieser große Löslichkeitsunterschied, der sicherlich nicht ausschließlich durch Begleitstoffe hervorgerufen wird, könnte dadurch bedingt sein, daß der Farbstoff in der Pflanze über die OH-Gruppen äther- oder esterartig an Stoffe gebunden ist, die seine Löslichkeit erhöhen und die bei der Aufarbeitung durch die verwendete Salzsäure abgespalten werden. Dann müßten aber zwischen der Methanollösung des krystallisierten Hypericins und dem rohen Methanolextrakt aus der Pflanze spektroskopisch Unterschiede in der Lage der Absorptionsbanden zu erkennen sein, was nicht der Fall ist.

Für wahrscheinlicher halten wir es, daß die größere Löslichkeit des nativen Hypericins durch basische Inhaltstoffe der Pflanze zustande kommt, denn Methanol, das kleine Mengen Pyridin oder Alkali enthält, nimmt mehr Farbstoff auf als reines Methanol, wobei die Absorptionsbanden in beiden Lösungen die gleichen sind. Diese Annahme macht verständlich, daß der Farbstoff aus dem rohen konzentrierten

[1]) Z. M. Joannidès, C. r. Soc. Biol. 105, 349 (1930).
[2]) Kosmos 38, 1385 (1913).

Methanolauszug, der beim Extrahieren der Blüten erhalten wird, durch verdünnte Salzsäure ausgefällt wird und danach in Methanol schwer löslich ist. Sie gibt weiter eine Erklärung dafür, daß das Hypericin im Zellsaft gelöst ist, denn schon ganz schwach alkalische wäßrige Lösungen nehmen den Farbstoff mit roter Farbe auf. Die Beobachtung, daß der Preßsaft der Blüten sauer reagiert, spricht nicht gegen die Annahme einer salzartigen Bindung an basische Stoffe, denn es ist möglich, daß in den eng umgrenzten Bezirken, in denen der Farbstoff abgelagert ist, der Zellsaft schwach alkalisch ist. In diesem Fall müßte das Hypericin beim Pressen der Blüten infolge der sauren Reaktion des Preßsaftes ausfallen. Tatsächlich scheiden sich schon kurz nach der Gewinnung des Saftes dunkelbraune Flocken ab, die den Farbstoff enthalten.

Zu erwähnen ist auch, daß reines Hypericin in fetten Ölen fast unlöslich ist, während es aus frischen Blüten extrahiert werden kann und so das offizinelle Oleum hyperici liefert.

Bisher haben wir keine Anhaltspunkte dafür gefunden, daß neben Hypericin noch andere ähnlich gebaute Farbstoffe im Johanniskraut vorkommen. Die sauren Methanollösungen, aus denen das Hypericin ausgefallen ist, sind allerdings noch tiefrot gefärbt, zeigen aber nur verwaschene Absorptionsbanden. Bei der chromatographischen Adsorption von rohen Farbstoffpräparaten, die mit und ohne Anwendung von Salzsäure gewonnen waren, bildeten sich zwar verschiedene Adsorptionszonen aus; daraus aber auf das Vorkommen hypericinähnlicher Farbstoffe zu schließen, wie es von amerikanischen Autoren geschehen ist[1]), halten wir für verfrüht. Nach unseren Erfahrungen mit der chromatographischen Adsorptionsmethode können sich bei der Auftrennung von rohen Farbstoffpräparaten durch Sekundäradsorption Zonen ausbilden, die leicht zu Fehlschlüssen über die Zahl der getrennten Stoffe führen.

VIII. Photodynamische Wirksamkeit.

Die älteste Kunde über den Hypericismus ist offenbar arabischen Ursprungs und enthält die Beobachtung, daß die

[1]) N. Pace u. G. Mackinney, Am. Soc. 61, 3594 (1939).

Lichtkrankheit durch Färben der Tiere mit Tabaksaft oder Hennaextrakt vermieden wird. Alle späteren Berichte, darunter solche italienischer Autoren aus den Jahren 1785 und 1818 über die schädliche Wirkung von *Hypericum crispum*, finden sich in einer Zusammenstellung von Hausmann[1]). Hausmann hat auch die ersten Versuche über die photodynamische Wirkung des Hypericins angestellt. Als Testobjekte verwendete er rote Blutkörperchen, die durch geringe Mengen des amorphen Rohfarbstoffes bei Belichtung hämolysierten.

Wir haben die Versuche von Hausmann mit unserem reinen Hypericin nachgeprüft und konnten sie in jeder Hinsicht bestätigen. Bei geringer Farbstoffkonzentration und kurzer Belichtungsdauer trat die Hämolyse erst einige Zeit nach der Belichtung ein, bei längerer Lichteinwirkung und höherer Farbstoffkonzentration erfolgte sie schon während der Bestrahlung.

Im Tierversuch haben wir unser Hypericin an weißen Mäusen und Ratten geprüft. Weiße Ratten, denen der Farbstoff in Phosphatpuffer gelöst subcutan oder per os verabreicht wurde, zeigten bei längerer Bestrahlung mit einer 1000 Watt-Glühbirne einen starken Abfall der Körpertemperatur und starben nach der Belichtung im Verlauf von 24 Stunden. Bei Tieren, die kürzere Zeit der gleichen Lichtquelle ausgesetzt waren und infolgedessen am Leben blieben, traten häufig nachträglich Hautentzündungen auf. Tiere, die 1—2 mg Farbstoff erhalten hatten, starben im Sonnenlicht im Laufe von 1—2 Stunden.

Bei weißen Mäusen waren Dosen von 0,5 mg bei 80 Minuten langer Bestrahlung mit einer 2000-Wattlampe tödlich. 0,1 mg war unter den gleichen Bedingungen nach 140 Minuten letal. Wurde nach Verabreichung von 0,25—0,5 mg Hypericin 30 Minuten belichtet, so zeigten die Tiere anschließend einen sehr starken Temperaturabfall und gingen nach 20—24 Stunden ein. Erhebliches Absinken der Körpertemperatur ist auch bei anderen photodynamischen Farbstoffen beobachtet worden, muß also als Charakteristikum für photodynamische Schä-

[1]) Strahlentherapie **41**, 145 (1931).

digung angesehen werden. Mäuse, die im Dunkeln gehalten wurden, vertrugen 3—4 mg Farbstoff ohne jede Wirkung.

Über den Mechanismus des photodynamischen Effektes ist bisher wenig bekannt. Da fluorescierende Stoffe manche Lichtreaktionen beschleunigen können, darf man annehmen, daß sie auch im Organismus ähnlich wirken und dabei irgendwelche toxischen Produkte entstehen. Für diese Annahme sprechen Versuche an parabiotisch verbundenen Tieren, von denen nur das eine einen fluorescierenden Farbstoff erhielt und bestrahlt wurde. Das andere vor Licht geschützte Tier zeigte dann die gleichen Symptome, wie das dem Licht ausgesetzte. Ob es sich bei den toxischen Stoffen um Oxydationsprodukte von Proteinen handelt, wie man aus Modellversuchen geschlossen hat[1]), bedarf noch weiterer Prüfung.

Beschreibung der Versuche.

1. Hypericin.

Ausgangsmaterial waren getrocknete Blüten von *Hypericum perforatum* [Johanniskraut][2]). Sie wurden in der Kugelmühle zermahlen und in Portionen von 1 kg zunächst mit Äther erschöpfend extrahiert. Bei der anschließenden Extraktion mit Methanol erhielt man einen tiefroten Methanolauszug, den man durch Zusatz von methylalkoholischer Salzsäure auf einen HCl-Gehalt von 2,5 Proc. brachte und 2 Tage bei 0° aufbewahrte. Dabei schied sich das Hypericin als schwarzes, aus mikroskopisch kleinen Kügelchen bestehendes Pulver ab, das nach Trocknen mehrmals mit Benzin und darauf mit Methanol ausgekocht wurde. Versetzte man die klare, heiß gesättigte Pyridinlösung dieses Rohproduktes mit dem gleichen Volumen 20-proc. methanolischer Salzsäure, so krystallisierte nach einiger Zeit das Hypericin in glänzenden, rechtwinkligen Nädelchen aus, die unter dem Mikroskop in der Durchsicht rotviolett, in der Aufsicht fast schwarz aussahen.

[1]) H. Smetana, J. biol. Chem. 124, 667 (1938).

[2]) Einen Teil der Blüten verdanken wir dem Pflanzensaftwerk Walther Schoenenberger, Magstatt b. Stuttgart, ein anderer Teil wurde in der Umgebung von Göttingen gesammelt.

Der krystallisierte Farbstoff hat keinen Schmelzpunkt, oberhalb 330° tritt langsam Zersetzung ein.

Hypericin ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin schwer löslich. Benzol oder Benzin werden kaum angefärbt. Die roten Lösungen zeigen prachtvolle rote Fluorescenz, die beim Ansäuern verschwindet In konz. Schwefelsäure sowie in Piperidin löst sich der Farbstoff ebenso wie in wäßrigem oder alkoholischem Alkali mit grüner Farbe. Die Lösungen in Alkali nehmen nach kurzer Zeit, unter Abscheidung brauner Flocken, einen bräunlichen Farbton an. Bewahrt man eine Lösung des Farbstoffes in Claisen-Lauge unter Luftabschluß auf, so behält sie ihre rein grüne Farbe, nach Luftzutritt färbt sie sich in kurzer Zeit rotbraun, wobei die Sauerstoffaufnahme (in der Warburg-Apparatur gemessen) erst nach Tagen zum Stillstand kommt.

In 2n-Ammoniak und 2n-Natriumcarbonat ist Hypericin mit blaustichig-grüner Farbe nur wenig löslich. Natriumbicarbonatlösung und Phosphatpuffer vom p_H 8,4 nehmen den Farbstoff in geringer Menge mit roter Farbe auf. Beim Stehen der Lösung scheiden sich rote Flocken ab. Die grüne Lösungsfarbe tritt erst oberhalb p_H 11,5 auf. Die scharfen Absorptionsbanden des Hypericins in organischen Lösungsmitteln werden durch geringe Mengen Säure nach kürzeren Wellenlängen verschoben.

Hypericin läßt sich aus Nitrobenzol an Calciumoxalat chromatographisch adsorbieren. Es bildet eine rote, einheitliche Zone, die beim Nachwaschen mit Nitrobenzol langsam durch die Adsorptionssäule wandert. Verunreinigungen geben sich durch Ausbildung besonderer Zonen zu erkennen. Längeres Erhitzen auf 180° i. Hochv. hatte keinen Einfluß auf das chromatographische Verhalten und die Lage und Schärfe der Absorptionsbanden, ein Zeichen, daß keine Veränderung des Farbstoffes eingetreten war.

Lage der Absorptionsbanden in $m\mu$[1]).

Pyridin	603	559	520
Essigester	597	554	516
Schwefelsäure . . .	645	598	506

[1]) Gemessen mit dem Gitter-meßspektroskop nach Löwe-Schumm. Die Zahlen beziehen sich auf die Schwerpunkte der Banden. Breite Banden sind fett gedruckt, unscharfe eingeklammert.

3-mal umkrystallisiertes Präparat im Hochvakuum bei 180° getrocknet. — 1. 4,949, 4,617 mg Subst.: 12,065 mg CO_2, 1,370, 1,260 mg H_2O. — 2. 4,527, 2,671 mg Subst.: 11,780, 6,945 mg CO_2; 1,160 mg, 0,740 mg H_2O. — 3. 4,770, 4,432 mg Subst.: 12,420, 11,530 mg CO_2; 1,430, 1,330 mg H_2O. — 4. 4,420, 4,419 mg Subst.: 11,515, 11,485 mg CO_2; 1,350, 1,300 mg H_2O.

$C_{30}H_{18}O_8$	Ber.	C 71,13	H 3,58
$C_{30}H_{16}O_8$	„	„ 71,41	„ 3,20
	Gef.	„ 71,25, 71,27, 71,00, 70,95, 71,12, 71,10, 71,16, 71,17	„ 3,10, 3,05, 2,87, 3,10, 3,36, 3,36, 3,42, 3,30.

Bestimmung seitenständiger CH_3-Gruppen nach Kuhn-Roth. 5,521, 6,042, 6,081 mg Subst.: 1,30, 1,61, 1,62 ccm $^n/_{100}$-NaOH.

Für $C_{30}H_{16}O_8$ gefunden 1,19, 1,34, 1,34 Mol Essigsäure.

Kontrollbest. mit Dimethyl-helianthron. 7,140 mg Subst.: 1,72 ccm $^n/_{100}$-NaOH. Gef. 1 Mol Essigsäure.

2. Hexabenzoyl-hypericin.

Zu einef Lösung von 300 mg Hypericin in 10 ccm reinstem Pyridin gab man tropfenweise 2,7 ccm frisch destilliertes Benzoylchlorid und goß dieses Reaktionsgemisch nach 5-stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur in Methanol ein. Der ausfallende gelbe Niederschlag wurde nach gründlichem Waschen mit Alkohol getrocknet und in einem Gemisch aus gleichen Volumina Benzol und Benzin gelöst. Beim Filtrieren dieser Lösung durch eine Säule von Calciumsulfat wurde ein gelbes Filtrat erhalten, aus dem sich nach Einengen i. V. und Zugabe von Benzin das Benzoyl-hypericin in gelben glänzenden Blättchen abschied, die nach mehrfachem Umkrystallisieren unscharf bei 228° schmolzen.

Die Benzoylverbindung ist gut löslich in Chloroform und Benzol, schwer dagegen in Benzin und fast gar nicht löslich in Methanol. Bei längerem Aufbewahren tritt offenbar Zersetzung ein, denn der Schmelzpunkt sinkt ab.

Zur Analyse wurde bei 70° i. Hochv. getr. 5,094 mg Subst.: 14,190 mg CO_2, 1,640 mg H_2O. — 21,751 mg Subst.: 11,74 ccm $^n/_{100}$-NaOH.

$C_{30}H_{10}O_8 \cdot (C_6H_5 \cdot CO)_6$	Ber.	C 76,58	H 3,57	C_6H_5CO 55,9
	Gef.	„ 76,97	„ 3,60	„ 56,6.

Halbmikro-Mol.-Gew.-Bestimmung nach Sucharda-Bobranski.

46,8, 64,8, 36,7 mg Subst. in 4,4, 4,4, 3,52 g Benzol: t 0,025, 0,036 0,029°. Ber. Mol.-Gew. 1129 Gef. Mol.-Gew. 1135, 1090, 960.

3. Hexa-p-brombenzoyl-hypericin.

Die Darstellung und Aufarbeitung wurde wie bei der Benzoyl-verbindung durchgeführt. Das nach der chromatographischen Adsorption an Calciumsulfat erhaltene Präparat wurde mehrfach aus Benzol umkrystallisiert. Es bildete büschlig vereinigte orangefarbene Nädelchen, die unscharf bei 270° schmolzen. Zur Analyse kamen 2 Präparate verschiedener Darstellung.

1. 5,489, 11,649 mg Subst.: 3,930, 8,160 mg AgBr. — 2. 16,743, 11,478 mg Subst.: 11,810, 8,200 mg AgBr.

$C_{30}H_{10}O_8 \cdot (C_6H_4Br \cdot CO)_6$ Ber. Br 29,90
Gef. „ 29,79, 29,90, 30,01, 30,39.

4. Reduzierende Benzoylierung.

Eine Lösung von 100 mg Hypericin in 3,4 ccm Pyridin wurde mit 150 mg Zinkstaub und 2 ccm Benzoylchlorid versetzt und 15 Minuten bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Danach erwärmte man 45 Minuten auf dem Wasserbad und goß dann das tief grün gefärbte Reaktionsgemisch in Methanol. Der ausgefallene dunkelgrüne Niederschlag wurde nach dem Trocknen in Benzol-Benzin 1 : 1 gelöst. Beim Filtrieren der blaugrünen Lösung durch eine Säule von Calciumcarbonat bildete sich eine rein blaue Hauptzone aus, unter der eine schmale gelbe Zone lag. Das Eluat der blauen Zone hinterließ beim Verdampfen i. V. einen dunkelblauen Rückstand, der nicht zur Krystallisation zu bringen war. Seine rein blaue Benzollösung fluorescierte rot und zeigte eine Absorptionsbande bei 647 mμ und eine schmälere bei 597 mμ. Im Licht verblich die Lösung ziemlich schnell und wurde bräunlich gelb. Zur Reinigung wurde das Benzoylierungsprodukt mehrmals aus Benzol mit Benzin umgefällt.

6,190 mg Subst.: 3,73 ccm $^n/_{100}$-NaOH.

$C_{30}H_{10}O_8(C_6H_5 \cdot CO)_8$ Ber. $C_6H_5 \cdot CO$ 62,79 Gef. $C_6H_5 \cdot CO$ 63,33.

5. Hydrierung von Hexabenzoyl-hypericin.

433 mg Benzoyl-hypericin wurden in 50 ccm Benzol bei Gegenwart von 100 mg Palladiummohr hydriert. Der Wasserstoffverbrauch kam nach Aufnahme von 4,8 ccm Wasserstoff (18°, 745 mm), entsprechend 0,5 Mol, praktisch zum Stillstand. Die Lösung hatte eine intensiv blaugrüne Farbe angenommen. Verwendete man Platin als Katalysator, so wurde die Lösung zunächst grün und dann fast farblos, wobei die Wasserstoffaufnahme nach Verbrauch von 1 Mol wesentlich langsamer wurde.

Eine mit 66,31 mg Benzoyl-hypericin in 15 ccm Eisessig durchgeführte Halbmikrohydrierung mit einem anderen Palladiumkatalysator ergab nach 3 Tagen eine Wasserstoffaufnahme von 0,813 ccm (0°, 760 mm) entsprechend 0,56 Mol. Dabei blieb allerdings ein kleiner Rest ungelöst. Die Lösung war intensiv grün.

Verwendete man Benzol als Lösungsmittel, so färbte sich die Lösung zunächst grün und schließlich braunrot, ohne daß die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand kam. Bei diesem Versuch wurden 99,20 mg Substanz in 15 ccm Benzol mit 27,2 mg Palladiummohr angesetzt.

6. Zinkstaubdestillationen.

a) *Hypericin.* Ein Gemisch von 300 mg Hypericin und 12 g Zinkstaub wurde in 60 Portionen in Glührörchen von 0,6 cm Durchmesser über freier Flamme kurz erhitzt, wobei nur der gefüllte Teil des Röhrchens von der Flamme berührt wurde. Der in sehr kleiner Menge auftretende karmoisinrote Beschlag gab beim Behandeln mit Benzol eine gelbrote Lösung mit gelbgrüner Fluorescenz, die scharfe Absorptionsbanden bei 537, 527, 499 und 471 mμ zeigte. Beim Filtrieren dieser Lösung durch eine Säule von Aluminiumoxyd II[1]) bildete sich eine rote Zone aus, die beim Nachwaschen mit Benzol-Benzin 1 : 1 langsam durch die Säule wanderte und unter der Analysenquarzlampe goldgelb fluorescierte. Unterhalb dieser Zone befand sich eine zweite mit grünblauer und darunter eine dritte mit blauer Fluorescenz. Beide gingen beim Nachwaschen ins Filtrat und zeigten die gleichen scharfen Absorptionsbanden bei 476 und 445m μ sowie eine schwächere Bande bei 468 mμ.

Die rote Zone lieferte nach Entfernen aus der Säule und Auskochen mit Benzol eine rote Lösung, deren scharfe, charakteristische Absorptionsbanden genau mit denen des *meso-Anthrodianthrens* übereinstimmten.

[1]) H. Brockmann u. H. Schodder, B. 74, 73 (1941).

Absorptionsbanden des meso-Anthrodianthrens und des roten Sublimates.

Lösungsmittel	Schwerpunkte der Banden (mμ)			
Benzol	537	527	498	(465)
Pyridin	539	530	500	(465)
Konz. Schwefelsäure . .	605	583		

Ebenso zeigte das Eluat die für diesen Kohlenwasserstoff charakteristische grüne Fluorescenz. Auch das Adsorptionsverhalten insbesondere im Mischchromatogramm war bei den beiden Präparaten vollkommen gleich. Die Ausbeute, die sich auch bei Durchführung der Zinkstaubdestillation i. Hochv. nicht verbessern ließ, war so gering, daß eine Analyse der roten mit meso-Anthrodianthren identischen Fraktion nicht durchgeführt werden konnte.

b) *Helianthron.* 2. Helianthron gab bei der Zinkstaubdestillation unter Atmosphärendruck in Spuren, bei der Durchführung der Destillation i. Hochv. in geringer Menge ein rotes Sublimat, das sich zum größten Teil mit karmoisinroter Farbe in Benzol löste. Zur Reinigung wurde im Dunkeln durch eine Säule von Aluminiumoxyd II filtriert, an dem sich eine rote Zone ausbildete, die schnell durch die Säule wanderte. Das rote Filtrat hinterließ beim Verdampfen einen krystallinen Rückstand, aus dem in sehr geringer Ausbeute rotviolette Nädelchen abgetrennt werden konnten, deren Menge zur Analyse nicht ausreichte. Dieses Krystallisat ist zweifellos das meso-Benzdianthren. Seine karmoisinrote Benzollösung zeigt zwei Absorptionsbanden bei 564 und 523 mμ, von denen die erste etwas breiter ist. Am Licht bleicht die Lösung bei Luftzutritt sehr schnell aus und wird hellgelb.

Der in Benzol schwer lösliche Anteil des Sublimates löste sich mit blauer Farbe in Pyridin und zeigte die Absorptionsbanden des Naphtodianthrens (662, 602 mμ).

c) *2,2'-Dimethyl-helianthron*[1]). 1. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entstand in sehr kleiner Menge ein roter Beschlag, der sich spektroskopisch als meso-Anthrodianthren identifizieren ließ. Wurde die Reaktion im Hochvakuum durchgeführt, so bildete sich ein rotes Sublimat, dessen Hauptmenge in Benzol gut löslich war. Beim Filtrieren der Lösung durch eine Säule von Aluminiumoxyd II wurde ein rotes Filtrat erhalten, das zwei Absorptionsbanden bei 543 und 503 mμ aufwies und im Licht schnell ausbleichte. Beim Verdampfen des roten Filtrates hinterblieb

[1]) Wir verdanken dieses Präparat der I. G. Farbenindustrie A.-G. Werk Ludwigshafen.

ein krystalliner Rückstand, dessen Menge zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte. In dieser Substanz liegt zweifellos das 2,2'-Dimethylbenzdianthren vor, dessen Isolierung bisher nicht geglückt war.

Aus der Adsorptionssäule ließ sich mit methanolhaltigem Benzol ein rotes Eluat gewinnen, in dem spektroskopisch Anthrodianthren nachgewiesen wurde.

Der in Benzol unlösliche Teil des Sublimates löste sich mit blauer Farbe in Pyridin und zeigte Banden bei 652 und 597 mμ, die demnach kurzwelliger sind als die des Naphthodianthrens (662, 604 mμ) aber langwelliger als die des 2,2'-Dimethyl-naphthodianthrens (634, 853 mμ). Eine nähere Untersuchung war wegen der geringen Ausbeute nicht möglich.

d) *Naphthodianthron.* Zinkstaubdestillation unter Atmosphärendruck lieferte in sehr kleiner Menge ein blaues Sublimat, das in Pyridin die Absorptionsbanden des Naphtodianthrens (662, 602 mμ) zeigte. In besserer Ausbeute entstand dieser Kohlenwasserstoff, wenn die Destillation i. V. von 0,03 mm durchgeführt wurde.

e) *2,2'-Dimethyl-naphtodianthron.* Diese Substanz fiel beim Bestrahlen einer Eisessiglösung von 2,2'-Dimethylhelianthron in feinen gelben Nädelchen aus, die durch außerordentlich geringe Löslichkeit ausgezeichnet sind. Zur Reinigung wurde mehrmals mit Eisessig ausgekocht.

4,987, 5,102 mg Subst.: 16,050, 16,435 mg CO_2, 1,690, 1,810 mg H_2O.

$C_{30}H_{16}O_2$	Ber.	C 88,21	H 3,95
	Gef.	„ 87,83, 87,90	„ 3,85, 3,87.

Erhitzen des 2,2'-Dimethyl-naphtodianthrons mit Zinkstaub ergab in sehr geringer Menge ein rotes Sublimat, das spektroskopisch als Anthrodianthren identifiziert werden konnte. Bei der Hochv.-Zinkstaubdestillation entstand ein teils blau, teils braun gefärbtes Sublimat, dessen Benzollösung durch eine Säule von Aluminiumoxyd II filtriert wurde. Es bildeten sich drei Zonen aus, eine braune am oberen Rand der Säule, eine mittlere rosa gefärbte und eine darunter befindliche blaue Zone, die sich beim Nachwaschen mit Benzol ins Filtrat überführen ließ. Das blaue Filtrat zeigte rote Fluorescenz und Absorptionsbanden bei 632 und 579 mμ. Beim Verdampfen hinterblieb ein blauer krystalliner Rückstand, dessen Menge zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte. Zweifellos liegt in dieser Fraktion das 2,2'-Dimethylnaphtodianthren vor. In Pyridin lagen die Absorptionsbanden bei 634 und 591 mμ.

Aus der rosafarbenen Zone des Chromatogrammes ließ sich mit methanolhaltigem Benzol ein rotes Eluat mit grüner Fluorescenz und den typischen Banden des Anthrodianthrens gewinnen.

7. Zinkstaubschmelze nach Clar.

a) *Hypericin.* 100 mg Hypericin, 4 g Zinkstaub, 4 g Zinkchlorid und 4 g Kochsalz wurden unter Rühren auf 260° erhitzt und 17 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Die erkaltete Schmelze wurde mit verdünnter HCl behandelt und der getrocknete Rückstand i. Hochv. sublimiert. Zwischen 310 und 360° ging ein braunes Öl über, das nach dem Erkalten mit violetten Kryställchen durchsetzt war. Seine gelbrote Benzollösung zeigte die Banden des meso-Anthrodianthrens. Zur Reinigung wurde die Benzollösung zunächst durch eine Säule von Aluminiumoxyd IV[1]) und anschließend durch eine solche von Aluminiumoxyd II filtriert, an der sich eine rote Zone ausbildete. Sie wurde, nachdem mit Benzol gut nachgewaschen war, mit Benzol-Methanol eluiert. Der krystalline rote Verdampfungsrückstand des Eluates zeigte in Benzol, Pyridin und konz. Schwefelsäure die gleichen Absorptionsbanden wie meso-Anthrodianthren. Zugabe von Bromdampf zu seiner Benzollösung ließ eine schwer lösliche Bromverbindung ausfallen, deren Absorptionsbanden in Pyridin (560, 521 mμ) mit denen der entsprechend hergestellten Bromverbindung des meso-Anthrodianthrens identisch waren. In seinem Fluorescenzspektrum stimmte das rote Reduktionsprodukt vollkommen mit meso-Anthrodianthren überein und bildete im Mischchromatogramm mit diesem eine einheitliche rote Zone. Auch bei wiederholten Ansätzen und vorsichtiger chromatographischer Adsorption unter Lichtabschluß konnte weder blaues 2,2′-Dimethyl-naphtodianthren noch 2,2′-Dimethylbenzdianthren nachgewiesen werden.

b) *Helianthron.* 150 mg Helianthron wurden mit der gleichen Menge Zinkstaub und Kochsalz sowie mit 1 g Zinkchlorid vermischt und unter Rühren 10 Minuten auf 250—260° erhitzt. Die Hochvakuumdestillation des in HCl unlöslichen Rückstandes der Schmelze lieferte bei 0,03 mm zwischen 250 und 300° ein dunkelrotes Öl, das beim Erkalten zum Teil krystallin wurde und sich mit roter Farbe in Benzol löste. Die benzolische Lösung, die sich am Licht rasch entfärbte, filtrierte man im Dunkeln durch eine Säule von Aluminiumoxyd II. Das beim Nachwaschen mit Benzol erhaltene rote Filtrat zeigte Absorptionsbanden mit Maxima bei

[1]) H. Brockmann u. H. Schodder, a. a. O.

565 und 523 mμ, und hinterließ beim Verdampfen i. V. einen dunkelroten krystallinen Rückstand, der in Nitrobenzol gut, in Äther und Methanol dagegen wenig löslich war. Das Produkt ist identisch mit dem Reduktionsprodukt, das bei der Hochvakuum-Zinkstaubdestillation des Helianthrons (Abschnitt 6b) aufgefunden wurde.

c) *2,2'-Dimethyl-helianthron.* Ein Gemisch von 100 mg Dimethyl-helianthron, 800 mg Zinkstaub, 800 mg Kochsalz und 4 g Zinkchlorid wurde 15 Minuten auf 250° erwärmt. Der Rückstand, der nach Behandeln der Schmelze mit Salzsäure erhalten wurde, lieferte beim Erwärmen i. Hochv. (0,03 mm) zwischen 250 und 300° ein rotes Sublimat, das sich leicht mit roter Farbe in Benzol löste. Während die Farbe der Lösung bei Luftzutritt im Dunkeln wochenlang beständig war, verblich sie im Licht in wenigen Minuten.

Zur Reinigung wurde die rote Benzollösung im Dunkeln durch eine Säule von Aluminiumoxyd II filtriert. Dabei bildete sich eine gelbbraune Zone aus. Der rote Anteil des Sublimats ging ins Filtrat über. Die gelbbraune Zone lieferte mit methanolhaltigem Benzol behandelt ein Eluat mit Absorptionsbanden bei 463 und 433 mμ.

Aus dem roten Filtrat wurde nach nochmaliger Adsorption ein rotes Krystallisat erhalten, das zur Analyse kam.

3,543 mg Subst.: 12,250 mg CO_2, 1,900 mg H_2O.

$C_{30}H_{20}$ (Dimethyl-benzdianthren)	Ber.	C 94,70	H 5,30
$C_{30}H_{22}$ (Dihydro-dimethyl-benzdianthren)	,,	,, 94,20	,, 5,79
	Gef.	,, 94,30	,, 5,96.

Das Reduktionsprodukt der Zinkstaubschmelze löste sich in Benzol und Pyridin mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz und enthielt, wie die spektroskopische Untersuchung ergab, kein rotes Reduktionsprodukt. Dieses bildet sich also erst bei der Sublimation.

Offenbar besteht das gelbe Reduktionsprodukt der Schmelze aus partiell hydrierten Dimethyl-benzdianthrenen, die bei der Sublimation zum Teil zum roten Dimethyl-benzdianthren dehydriert werden, zum Teil aber auch unverändert sublimieren und dadurch die Reindarstellung des roten Kohlenwasserstoffes erschweren.

Wurde das Reduktionsprodukt oberhalb 350° sublimiert, so bildete sich überwiegend Anthrodianthren.

d) *Naphtodianthron.* Durch Sublimation des Schmelzrückstandes unter 0,01 mm wurde bei 250—300° ein dunkelgrünes Sublimat erhalten, dessen Lösung in Dimethyl-anilin durch eine Säule von Aluminiumoxyd I[1]) filtriert wurde. Aus dem rein blau gefärbten Filtrat wurde das Naphto-dianthren mit Aceton gefällt, und danach aus Pyridin umkrystallisiert.

e) *2,2'-Dimethyl-naphtodianthron.* 100 mg 2,2'-Dimethyl-naphtodianthron wurden mit 800 mg Zinkstaub, 800 mg Kochsalz und 4 g Zinkchlorid 15 Minuten auf 290° erwärmt. Der in Salzsäure unlösliche Teil der Zinkstaubschmelze zeigte in Benzol gelöst die Banden des meso-Anthrodianthrens. Bei der Sublimation i. Hochv. lieferte er ein rotes krystallisiertes Sublimat, das spektroskopisch mit Anthrodianthren identifiziert werden konnte. Bei der chromatographischen Adsorption des Sublimates wurde in einigen Fällen eine blaue Fraktion mit Absorptionsbanden bei 632 und 587 mμ beobachtet, in der zweifellos 2,2'-Dimethyl-naphtodianthren vorliegt.

8. Jodwasserstoffreduktion und anschließende Dehydrierung.

a) *Hypericin.* 500 mg Hypericin (durch Auflösen in konz. Schwefelsäure und Eingießen der Lösung in eiskaltes Wasser in feine Verteilung gebracht) wurden mit 300 mg rotem Phosphor und 10 ccm HJ (1,96) im Bombenrohr 24 Stunden auf 200° erhitzt. Aus dem mit Wasser verdünnten und mit Schwefliger Säure entfärbten Reaktionsgemisch wurde der dunkel gefärbte schmierige Rückstand abgetrennt und zur weiteren Reinigung aus wenig Pyridin mit Schwefliger Säure ausgefällt. Um das so erhaltene Rohprodukt zu dehydrieren, wurde es in trockenem Zustand in einem einseitig zugeschmolzenen Glasrohr i. Hochv. erhitzt. Vor der Substanz, die sich am zugeschmolzenen Ende des Rohres befand, lag eine lockere, 5 cm lange Schicht von Palladiumasbest, die durch einen über das Rohr geschobenen Kupferblock auf 350—380° erhitzt wurde. Das Erhitzen der Substanz erfolgte mit Hilfe eines zweiten kleineren Kupferblockes. Als Reaktionsprodukt erhielt man ein braunes, teilweise krystallines Destillat, das sich in

[1]) H. Brockmann u. H. Schodder, a. a. O.

kochendem Benzol löste. Beim Erkalten schied sich ein blauer Niederschlag ab, der in Benzol und Nitrobenzol die Banden des Naphtodianthrens zeigte (660, 602 bzw. 662, 605 mμ). Auch bei der chromatographischen Adsorption verhielt sich die Substanz wie Naphtodianthren, so daß an der Identität kein Zweifel besteht. Die Entstehung von Naphtodianthren ist offenbar so zu erklären, daß bei der HJ-Reduktion zu einem geringen Teil eine Abspaltung der Methyl-gruppen stattfindet. Bei der anschließenden Dehydrierung kann sich dann kein Anthrodianthren mehr bilden, sondern es muß Naphtodianthren entstehen.

Die vom Naphtodianthren abfiltrierte Benzollösung wurde zunächst durch eine Säule von Al_2O_3 III und anschließend durch eine solche von Al_2O_3 II filtriert. Dabei bildete sich am Al_2O_3 II eine rote Zone aus. Das grünstichig blaue Filtrat zeigte die Absorptionsbanden des Naphtodianthrens und hinterließ beim Verdampfen eine kleine Menge eines braunen Öles, das mit gelben Kryställchen durchsetzt war. Die weitere Verarbeitung dieser Fraktion führte nicht zu einheitlichen Produkten.

Die rote Zone des Chromatogrammes wurde mit Benzol-Methanol eluiert und der Verdampfungsrückstand des Eluates i. Hochv. sublimiert. Das krystalline rote Sublimat löste sich mit roter Farbe und gelbgrüner Fluorescenz in Benzol und zeigte die Absorptionsbanden des Anthrodianthrens. Ebenso waren die Banden in konz. Schwefelsäure und in Pyridin identisch mit denen des Anthrodianthrens. Auch im Fluorescenzspektrum, im Adsorptionsverhalten und in dem Absorptionsspektrum der Bromverbindung zeigte sich völlige Übereinstimmung mit Anthrodianthren.

b) *Helianthron.* Der Ansatz erfolgte mit den gleichen Mengen und in der gleichen Weise wie beim Hypericin. Die Dehydrierung des rohen HJ-Reduktionsproduktes lieferte in guter Ausbeute Naphtodianthren.

c) *2,2'-Dimethyl-helianthron.* Es wurden die gleichen Mengen wie beim Versuch mit Hypericin angesetzt, aber nur 5 Stunden erhitzt. Das rohe HJ-Reduktionsprodukt lieferte bei der Dehydrierung mit Palladiumasbest oder mit Kupfer bei 350° bzw. 400° Anthrodianthren, das in der oben beschriebenen Weise identifiziert wurde.

d) *Naphtodianthren.* Bei der HJ-Reduktion wurde, wie schon von Scholl beschrieben[1]), Hexahydro-naphtodianthren erhalten, das bei der Dehydrierung mit Kupfer oder Palladiumasbest Naphtodianthren lieferte.

e) *2,2'-Dimethyl-naphtodianthron.* 168 mg dieser Substanz wurden mit 100 mg rotem Phosphor und 5 ccm HJ (1,96) 7 Stunden auf 200° erhitzt. Es wurde ein schwarzes Hydrierungsprodukt erhalten, dessen Dehydrierung mit Kupfer oder Palladiumasbest ein Sublimat lieferte, aus dem sich chromatographisch Anthrodianthren abtrennen ließ.

9. Farbreaktionen mit konz. Schwefelsäure.

Substanz	Farbe	Lage der Absorptionsbanden in mμ
Helianthron	Grünstichig blau	622
2,2'-Dimethyl-helianthron	Blau	641
4,4'-Dioxy-helianthron	Violett, in dicker Schicht rot	607 587 557 492
4,4'-Dioxy-naphtodianthron	Rot, Fluorescenz rot	586 571 542 492
Naphtodianthron	Karmoisinrot, rote Fluorescenz	575 537 512
2,2'-Dimethyl-naphtodianthron	Karmoisinrot, rote Fluorescenz	586 547 524
Hypericin	Grün, rote Fluorescenz	645 598 506

Bemerkenswert ist, daß beim Naphtodianthron und seinen Derivaten die Absorptionsbanden schärfer sind als beim Helianthron und seinen Derivaten.

10. Reaktionen mit Boressigsäure-anhydrid.

a) *Umesterung von Benzoyl-gruppen.*

Dibenzoylverbindung des Chinizarins (*1,4-Dioxy-anthrachinon*). Zu einer Lösung dieser Substanz in Essigsäureanhydrid wurde ein großer Überschuß an Boressigsäureanhydrid gesetzt und zum Sieden erhitzt. Die zunächst gelbe Lösung färbte sich allmählich karmoisinrot und zeigte orangefarbene Fluorescenz. Die Absorptionsbanden lagen bei 560, 519 und 485 mμ. Eine karmoisinrote Lösung mit den gleichen Absorptionsbanden entsteht, wenn man eine Lösung von Chinizarin in Essigsäure-anhydrid mit dem Reagens versetzt,

[1]) R. Scholl u. K. Meyer, B. 67, 229 (1934).

woraus hervorgeht, daß in beiden Fällen der gleiche Di-acetborsäure-ester entsteht.

Dibenzoylverbindung des Chrysazins (1, 5-Dioxy-anthrachinon). Die anfangs blaßgelbe Lösung wurde beim Kochen mit dem Reagens allmählich braunstichig gelb, wobei zwei Absorptionsbanden bei **511** und **482** mμ auftraten. Wie aus der Übereinstimmung der Absorptionsbanden hervorgeht, entsteht der gleiche Borsäure-ester, wenn man Chrysazin in Essigsäure-anhydrid mit dem Reagens versetzt.

Dibenzoylverbindung des Anthrarufins (1, 8-Dioxy-anthrachinon). Beim Kochen mit dem überschüssigen Reagens wurde die orangegelbe Lösung karmoisinrot mit schwach gelber Fluorescenz, und zeigte Banden bei **570, 554, 542, 527, 515, 491** mμ. Das gleiche charakteristische Spektrum hat die karmoisinrote Lösung, die sofort entsteht, wenn die gelbe Essigsäureanhydridlösung des Anthrarufins mit Boressigsäureanhydrid versetzt wird.

Dibenzoylverbindung des 4, 4'-Dioxy-helianthrons. Die gelbe Lösung in Essigsäure-anhydrid wurde beim Kochen mit dem Reagens im Verlauf 1 Stunde blaustichig rot und hatte Banden bei **570, 527** und **470** mμ. 4, 4'-Dioxy-helianthron löst sich in Essigsäure-anhydrid mit goldgelber Farbe, und zeigt zwei Banden bei 520 und 486 mμ. Setzt man zu dieser Lösung Boressigsäure-anhydrid im Überschuß, so kann man, während sich die Lösung blaustichig rot färbt, spektroskopisch verfolgen, wie die Bande bei 486 mμ abgebaut wird und eine neue Bande bei 570 mμ auftritt. Nach Ablauf der Reaktion liegen die Banden bei **570, 527** und **470** mμ.

b) *Hypericin und Hexaoxy-anthrachinon.*

Die zu prüfende Substanz wurde in Essigsäure-anhydrid mit einem Überschuß von Boressigsäure-anhydrid versetzt. Nach Messung der Absorptionsbanden wurde kurz auf dem Wasserbade erwärmt und die Lage der Absorptionsbanden wiederum gemessen. Die Benzoylverbindungen erhitzte man mit dem Boressigsäure-anhydrid 1 Stunde unter Feuchtigkeitsabschluß. Die Tabelle (S. 47) gibt die Farbe der Lösungen und die Lage der Absorptionsbanden in Millimikron an.

11. Reduktionsversuche mit Zinkstaub und Essigsäure.

a) *Zinkstaub-Essigsäure.* In Reagenzgläsern, die einen Schliffstopfen mit angeschmolzenem Hahn trugen, wurden die Essigsäurelösungen der Substanzen mit einer Messerspitze Zinkstaub versetzt, worauf man die Röhrchen sofort evakuierte. Die Konzentration der Lösungen war so gewählt, daß sich die Absorptionsbanden nach eingetretener Reduktion gut messen ließen. (Tab. 1, S. 47.)

Farbe der Lösung und Lage der Absorptionsbanden.

Substanz	Vor Zugabe des Reagens	Nach Zugabe des Reagens	Nach kurzem Erwärmen	Nach 1-stündigem Kochen
Hypericin	Rot 582, 567, 538, 502, 455	Grün 644, 596, 491	Grün 632, 583, 492	Grün 632, 583, 492
Hexabenzoyl-hypericin	Gelb keine Banden	Gelb keine Banden	Gelb keine Banden	Gelbrot, mit gelbroter Fluorescenz 559, 520
Hexaoxy-anthrachinon	Blaustichig rot 557, 544, 517, 485	Rein blau 636, 583	Violett, mit gelbroter Fluorescenz 628, 577, 534, 498	Auch nach zweistündigem Kochen unter Zusatz von wasserfreiem Na-Acetat die gleichen Banden wie nach kurzem Erwärmen
Benzoylverb. des Hexaoxyanthrachinons	Gelb	Gelb	Gelbrot	Rot, mit orangefarbener Fluorescenz 578, 536, 490

Tabelle 1.

Substanz	Farbe der Lösung nach Zugabe von Zinkstaub	Absorptionsbanden der farbigen Lösung
Helianthron	Blau	(604) (561)
4,4′-Dioxy-helianthron	Blau	(613) (568)
Dibenzoylverbindung des 4,4′-Dioxyhelianthrons	Blau	604 555
2,2′-Dimethylbelianthron	Blauviolett	579 545
2,2′-Dimethyl-naphtodianthron	Blau	(688)
Dibenzoyl-verbindung des 4,4′-Dioxynaphtodianthrons	Sehr schwer löslich in Eisessig. Lösung grünstichig	Banden wegen zu geringer Löslichkeit nicht zu erkennen
Hexa-benzoyl-hypericin	Blau	(658) 602

b) *Reduzierende Acetylierung.* Die Lösungen der Substanzen in Essigsäure-anhydrid wurden in den oben be-

schriebenen Reagenzgläsern nach Zugabe von wasserfreiem Natriumacetat und einigen Tropfen Essigsäure mit einer Messerspitze voll Zinkstaub versetzt, worauf man die Gefäße evakuierte.

Tabelle 2.

Substanz	Farbe der Lösung nach Zugabe von Zinkstaub	Absorptionsbanden der farbigen Lösungen
Helianthron	Zuerst blau, dann rot. Farbe bleibt bei Luftzutritt bestehen	(570) (528)
4,4'-Dioxy-helianthron	Rote Lösung, die nach einiger Zeit fast farblos wird. In Benzol dehydriert: Rote Lösung mit Banden bei 571 und 529 mμ[1])	572 529
Dibenzoylverbindung des 4,4'-Dioxyhelianthrons	Über Rot allmählich farblos	568 525
2,2'-Dimethyl-helianthron	Zuerst blau, dann rot	550 500
Dimethyl-naphtodianthron	Blau	637 582
Hexabenzoyl-hypericin	Zuerst blau, dann langsam farblos. In Benzol dehydriert: Grüne Lösung mit Banden bei 625 und 575 mμ	632 581

c) *Zinkstaubreduktion in Pyridin.* Lösungen der Substanzen in Pyridin wurden mit einigen Tropfen Essigsäure und einer Messerspitze voll Zinkstaub versetzt, worauf die Gefäße evakuiert wurden. (Tab. 3, S. 49.)

d) *Reduzierende Acetylierung in Pyridin.* Zu den Pyridinlösungen der Substanzen wurden einige Tropfen Essigsäure und Essigsäure-anhydrid und eine Messerspitze Zinkstaub gegeben, worauf man evakuierte. (Tab. 4, S. 49.)

[1]) Zur Dehydrierung wurde die fast farblose Lösung mit Wasser versetzt, mit Benzol ausgeschüttelt und die Benzollösung mit etwas Chloranil gekocht.

Tabelle 3.

Substanz	Farbe der Lösung nach Zugabe von Zinkstaub	Absorptionsbanden der farbigen Lösungen
Helianthron	Blau	627 574
4,4′-Dioxy-helianthron	Farblos	
Dibenzoylverbindung des 4,4′-Dioxy-helianthrons	Blaßgelb	
Dimethyl-helianthron	Blauviolett	595 553
Dimethyl-naphtodianthron	Grün	Endabsorption bei 705 mμ, keine Banden
Dibenzoylverbindung des 4,4′-Dioxynaphtodianthrons	Farblos	
Hexabenzoyl-hypericin	Über Grün farblos. Bleibt bei Luftzutritt farblos	

Tabelle 4.

Substanz	Farbe der Lösung nach Zugabe von Zinkstaub	Absorptionsbanden der farbigen Lösungen
Helianthron	Anfangs rot, dann blaßgelb. In Benzol dehydriert: Braunrote Lösung mit Banden bei 574 und 529 mμ	(575) (530)
4,4′-Dioxy-helianthron	Über Grün farblos	
Dibenzoylverbindung des 4,4′-Dioxy-helianthrons	Farblos	
2,2′-Dimethyl-helianthron	Über Rot farblos	553 512
2,2′-Dimethyl-naphtodianthron	Über Grün farblos	
Dibenzoylverbindung des 4,4′-Dioxy-naphtodianthrons	Farblos	
Hexabenzoyl-hypericin	Über Grün farblos. In Benzol dehydriert bleibt farblos	

12. Kolorimetrische Bestimmung des Hypericins in der Pflanze.

Die zur Untersuchung bestimmten Teile der Pflanze wurden getrocknet, fein zermahlen und nach Einwage zunächst im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert, um Chlorophyll und Carotinoide zu entfernen. Dann wurde erschöpfend mit Methanol ausgezogen. Die so erhaltenen roten Lösungen verdampfte man i. V. zur Trockne, nahm den Rückstand in einem abgemessenen Volumen Pyridin auf und verglich diese Lösung mit einer Lösung von reinem Hypericin in Pyridin im Colorimeter mit Spektralaufsatz, wobei auf gleiche Stärke der Absorptionsbanden eingestellt wurde. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Hypericum perforatum.

Material	mg Farbstoff pro kg Trockensubstanz
Junge Pflanze von etwa 12 cm Höhe . .	272
Ausgewachsene Pflanze mit Blüten . . .	362
Ausgewachsene Pflanze mit Knospen . .	420
Blüten	1960
Blütenblätter	2450
Blätter	288
Stengel	210

Hypericum hirsutum.

Material	mg Farbstoff pro kg Trockensubstanz
Junge Pflanze von etwa 10 cm Höhe . .	98
Pflanze vor der Blütezeit	115
Pflanze mit Knospen	109
Wurzeln	20

Hypericingehalt in Knospen und Blüten von Hypericum perforatum.

20 frische Knospen und ebensoviele Blüten wurden in einer Reibschale zerrieben und mit Pyridin erschöpfend extrahiert. Der filtrierte Pyridinauszug wurde jeweils auf

100 ccm aufgefüllt und mit einer Hypericinstandardlösung in Pyridin im Colorimeter mit Spektralaufsatz verglichen. In 20 Knospen war enthalten 0,60 mg, in 20 Blüten 0,65 mg Hypericin.

13. Photodynamische Wirkung von Hypericin.

a) *Hämolyse von roten Blutkörperchen.* Gewaschene Hammelblutkörperchen wurden im Verhältnis 1 : 50 mit physiologischer Kochsalzlösung verdünnt. Zu je 10 ccm dieser Suspension wurden 0,5 ccm einer Lösung von Hypericin in Phosphatpufferlösung vom p_H 8,0 gegeben, deren Konzentration variiert wurde. Die Bestrahlung erfolgte in ausgedämpften Reagenzgläsern, die sich in 1 m Abstand von einer Lichtquelle (Glühlampen mit insgesamt 2250 Watt) in einem rotierenden Gestell befanden, das eine gleichmäßige Belichtung gewährleistete. Je zwei Gläser enthielten die gleiche Menge Hypericin. Die Kontrollen enthielten statt der Hypericinlösung die gleiche Menge (0,5 ccm) Phosphatpufferlösung.

Hypericinmenge in mg in der bestrahlten Lösung	Zeit bis zum Auftreten der Hämolyse
2,5	180 Minuten
1,0	185 „
0,5	225 „
0,25	225 „
0,05	225 „
Kontrolle	keine Hämolyse

Wurde nur 20 Minuten lang bestrahlt, so trat beim Aufbewahren im Dunkeln bei allen Lösungen, die Hypericin enthielten, nach einigen Stunden nachträglich Hämolyse auf.

b) *Photodynamische Wirkung des Hypericins bei weißen Mäusen.* Versuchstiere waren weiße Mäuse im Gewicht von 16—19 g. Sie erhielten in Gruppen von 3—6 Tieren jeweils eine bestimmte Menge Hypericin (in Phosphatpufferlösung vom p_H 8,0 gelöst), und zwar per os oder subcutan. Nach Verabreichung des Farbstoffes wurden sie 2 Stunden in einen verdunkelten Raum gebracht und dann mit dem durch eine Ferrosulfatlösung filtrierten Licht einer 2000-Watt-Glühlampe in etwa 1 m Abstand bestrahlt. In Abständen von 20 Minuten wurde rektal die Körpertemperatur gemessen. Die Kontrolltiere erhielten die der Farbstofflösung entsprechende Menge Phosphatpufferlösung.

Während der Bestrahlung war die Körpertemperatur sämtlicher Tiere, auch die der Kontrolltiere gesteigert. Alle Tiere einschließlich der Kontrolltiere waren sehr unruhig. Die mit Hypericin behandelten Tiere empfanden, da sie lebhafte Kratzbewegungen machten, offenbar starken Juckreiz.

Mäuse, die 0,5 mg Hypericin und mehr erhalten hatten, starben unter Krämpfen nach einer Belichtungsdauer von 90 Minuten.

Eine Farbstoffmenge von 0,1 mg führte durchschnittlich nach 140 Minuten langer Bestrahlung zum Tode.

Mäuse, die nach Verabreichung von 0,25—0,5 mg Farbstoff 30 Minuten bestrahlt und dann in einen verdunkelten Raum gebracht waren, zeigten nach 5—12 Stunden einen Abfall der Körpertemperatur bis auf 21—24°. In einem Falle wurde sogar eine Erniedrigung der Temperatur um 21° beobachtet. Alle diese Tiere starben nach 20—24 Stunden.

Die Kontrolltiere blieben auch nach 4-stündiger Bestrahlung am Leben und zeigten nach der Bestrahlung keine meßbare Temperaturerniedrigung. Mäuse, die 3 mg Hypericin erhalten hatten und im Dunkeln gehalten wurden, blieben alle am Leben und wiesen keine Veränderung ihrer Körpertemperatur auf.

Fräulein S. Tappen und Fräulein I. Eckhardt danken wir für geschickte Hilfe bei der Durchführung der Versuche, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Über Chlorovioline[1]);

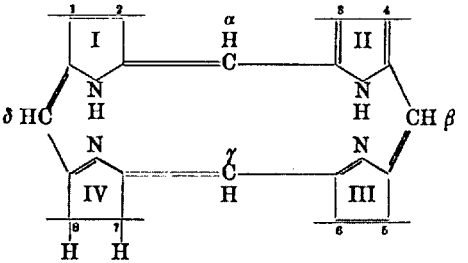
von *Martin Strell* und *Ekrem Iscimenler*.

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 3. Juli 1942.)

Dem Chlorophyllmolekül liegt nach den Untersuchungen von H. Fischer und Mitarbeitern das Chlorinskelett zugrunde:



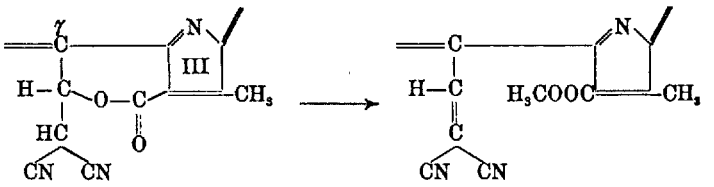
Unter den vielen bis heute dargestellten Derivaten der Chlorinreihe zeigen einige beim Verestern mit Diazomethan bzw. methylalkoholischer Salzsäure ein anormales Verhalten. Während nämlich das Spektrum der meisten Chlorine beim Verestern keine Veränderung erfährt, gehen die sogenannten „unstabilen Chlorine" hierbei unter Änderung der Farbe, des Spektrums und zum Teil der chemischen Eigenschaften in eine andere Körperklasse, die Purpurine, über. Auch diese gehören genetisch der Chlorinreihe an.

Den „unstabilen Chlorinen" kommt Lactonstruktur zu, wobei der Lactonring zwischen dem γ-Kohlenstoffatom und Kern III liegt. Die Purpurine entstehen daraus durch Aufspaltung des Ringes und Ausbildung einer neuen, zum Chlorinsystem konjugierten Doppelbindung in γ-Stellung[2]).

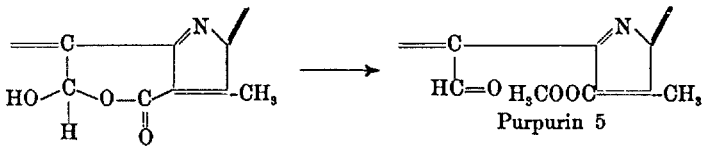
[1]) 115. Mitteilung zur Kenntnis der Chlorophylle; 114. Mitteilung A. 552, 153 (1942).

[2]) Martin Strell, A. 546, 252 (1941).

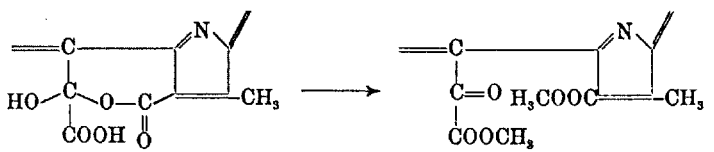
Die bis jetzt bekannten „unstabilen Chlorine" sind: „Unstabiles Chlorin 4"[1]), „unstabiles Chlorin 5"[2]) und „unstabiles Chlorin 7"[3]). Aus ihnen entstehen beim Verestern Purpurin 4, Purpurin 5 und Purpurin 7. Durch folgende Formeln soll diese Reaktion veranschaulicht werden:



„Unstabiles Chlorin 4" Purpurin 4

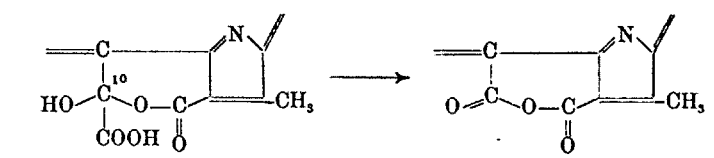


„Unstabiles Chlorin 5" Purpurin 5



„Unstabiles Chlorin 7" Purpurin 7

„Unstabiles Chlorin 7" besitzt außerdem die Eigenschaft, bei längerem Stehen seiner ätherischen Lösung unter Ameisensäureabspaltung in Purpurin 18 überzugehen:



„Unstabiles Chlorin 7" Purpurin 18

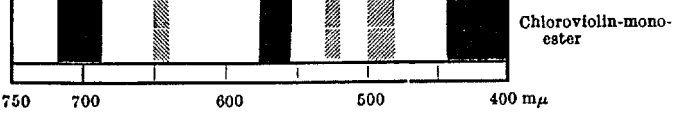
[1]) M. Strell, A. 546, 252 (1941).

[2]) H. Fischer u. M. Strell, A. 540, 244 (1939).

[3]) H. Fischer u. K. Kahr, A. 531, 209 (1937). Vgl. auch Conant u. Moyer, Am. Soc. 52, 3013 (1930), sowie Willstätter u. Utzinger, A. 382, 129 (1911).

Dieser Übergang kann vermieden werden, wenn man mit dem *Monoester* des „unstabilen Chlorin 7" arbeitet, wobei also die dem Lactonring angegliederte Carboxylgruppe von vornherein verestert ist.

Es sollte nun versucht werden, zunächst am „unstabilen Chlorin 7", dem am leichtesten zugänglichen unstabilen Chlorin, die OH-Gruppe mit Benzoylchlorid nachzuweisen. Nach den bisherigen Erfahrungen sollte hierbei lediglich eine Rotverschiebung des im übrigen unveränderten Spektrums eintreten. Statt dessen wurde nun ein völlig neuartiges Spektrum beobachtet. Gibt man nämlich zu einer Pyridinlösung von „unstabilem Chlorin 7"-monomethylester einige Tropfen Benzoylchlorid, so kann im Reagenzglas verfolgt werden, wie in ganz kurzer Zeit die ursprünglich grüne Lösung nach Violett umschlägt und eine neue Bande bei etwa 565 mμ auftritt. In reinem Zustand besitzt der schön krystalliert erhaltene Körper ein fünfbandiges Spektrum, bei dem jedoch Bande I und III an Intensität bei weitem überwiegen.



Auf Grund der blauvioletten Farbe einerseits und der Zugehörigkeit zum Chlorinsystem anderseits wurde der neuen Verbindung und ihren Derivaten die Bezeichnung „Chlorovioline" gegeben. Die Analyse ergab ein Methoxyl, es handelt sich also zunächst um Chloroviolin-monomethylester. Beim Verestern bleibt der Körper im Gegensatz zum Ausgangsmaterial stabil; er war außerdem nicht mehr alkalilöslich. Es muß also die ursprünglich unveresterte Propionsäure in Reaktion getreten sein. In Äther und Aceton ist die neue Verbindung sehr schwer löslich. Durch Extraktion mit Aceton konnte sie in schönen Nadeln erhalten werden. Es wurde ferner ein

Kupferkomplexsalz dargestellt, das ebenfalls in krystallisiertem Zustand erhalten werden konnte.

Beim Fraktionieren der neuen Verbindung mit 18-proc. Salzsäure zeigte sich, daß nach Überführung der salzsauren Auszüge in frischen Äther ein Teil der ätherischen Lösung alkalilöslich wird. Dieser Anteil besitzt eine wesentlich niedrigere Salzsäurezahl. Sein Spektrum ist etwas nach Blau verschoben und außerdem verschwommen; der Körper konnte zunächst nicht zur Krystallisation gebracht werden. Nach dem Verestern, wobei weder eine Änderung des Spektrums noch der blauvioletten Farbe stattfand, konnte die Verbindung jedoch in feinen Nadeln erhalten werden.

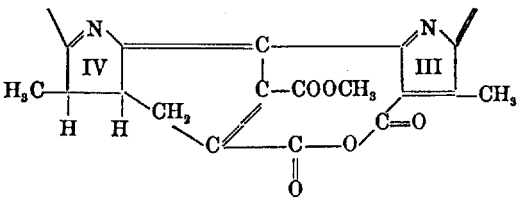
Die Analyse ergab für diesen Körper 3 Methoxyle; es muß also im ursprünglich vorhanden gewesenen Chloroviolin-monoester eine Anhydridgruppe vorgelegen haben. Beim Fraktionieren mit Salzsäure war ein Teil dieses Monoesters aufgespalten worden und beim nachträglichen Verestern resultierte Chloroviolin-triester. Der Grund dafür, warum die Tricarbonsäure vor dem Verestern nicht krystallisierte, ist darin zu suchen, daß beim Fraktionieren mit starker Säure wahrscheinlich auch eine teilweise Verseifung der Methoxylgruppe des Monoesters stattfindet. wodurch ein Gemisch einer freien Tricarbonsäure und eines Monoesters entsteht.

Auch durch Einwirkung von verdünntem methylalkoholischen Kali in der Kälte gelingt die Aufspaltung des Monoesters; bei längerer Einwirkung wird das Material zerstört. Beim Kochen der freien Tricarbonsäure in Eisessig oder Pyridin tritt Rotverschiebung ein. Aus Materialmangel konnte die Reaktion nicht weiter verfolgt werden. Im Gegensatz zum Monoester ist der Chloroviolin-triester in Aceton leicht löslich.

Eine spektroskopische Betrachtung der Chlorovioline läßt erkennen, daß dieselben den Neopurpurinen sehr nahe stehen. Die analytischen Daten des Monoesters stimmen auf die Formel $C_{35}H_{32}O_5N_4$, d. h. auf die Formel von „unstabilem Chlorin 7"-monoester minus $2H_2O$. Ein Benzoylrest ist in den Chloroviolinen nicht vorhanden, da bei Anwesenheit eines

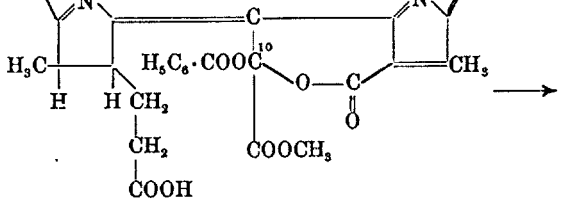
solchen der Stickstoffwert 2 Proc. tiefer liegen müßte, was jedoch nicht der Fall war. Das Benzoylchlorid scheint also lediglich eine katalytische Wirkung auszuüben. Es ist bekannt, daß Benzoylchlorid in Pyridin in vielen Fällen Ringschlüsse bewirkt. Diese Wirkung scheint im vorliegenden Falle ganz spezifisch zu sein, denn analoge Versuche mit Acetylchlorid, Benzolsulfochlorid, Benzoylcyanid und Benzamid verliefen negativ. Lediglich bei Verwendung von Benzoylbromid trat, wenn auch schwächer, ein Effekt ein.

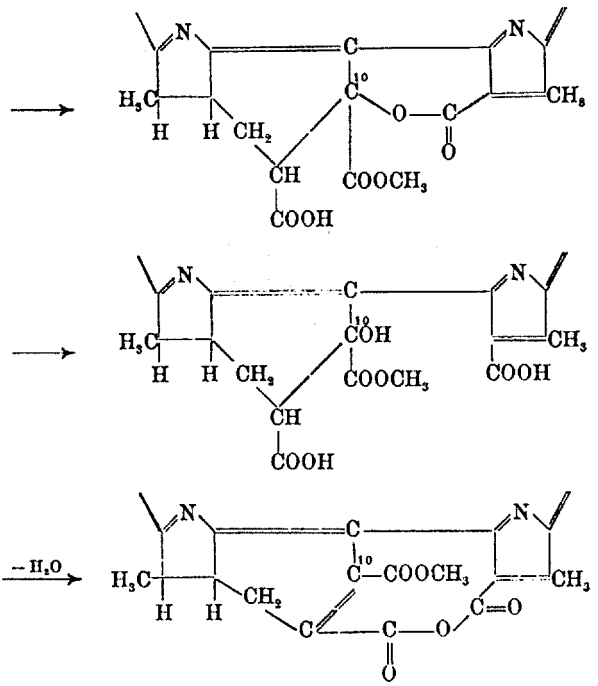
Berücksichtigt man einerseits das Verschwinden der freien Propionsäure-Gruppe, sowie das Vorliegen einer Anhydridstruktur, so ist unter Einbeziehung der analytischen Daten, sowie des spektroskopischen Befundes für Chloroviolin-monoester nur folgende Formel möglich:



Auch die Sauerstoffbestimmung, die liebenswürdigerweise von Herrn Dr. Unterzaucher, I. G.-Werk Leverkusen, durchgeführt wurde, sprach eindeutig für die Anwesenheit von 5 Sauerstoffatomen. Vergleichsweise wurde auch eine Sauerstoffbestimmung des Ausgangsmaterials („unstabiler Chlorin 7"-monoester) durchgeführt, welche eindeutig den theoretisch geforderten Wert von 7 Sauerstoffatomen ergab.

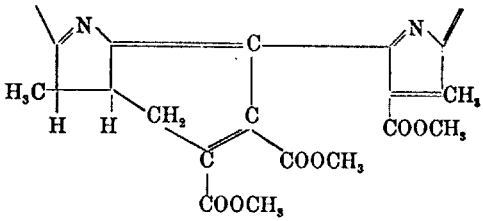
Das Zustandekommen der Chloroviolinkörper kann folgendermaßen formuliert werden:





Es tritt demnach unter dem Einfluß des Benzoylchlorids zunächst Ringschluß zwischen der 10-ständigen OH-Gruppe und der Propionsäure am Kern IV ein, ähnlich wie bei der Neo- und Isopurpurin-Reaktion, wobei nicht feststeht, welche der beiden Methylengruppen der Propionsäure in Reaktion tritt. Der neugebildete Fünf- bzw. Sechsring bewirkt intermediär eine Aufspaltung des Lactonringes; die hierbei entstehende freie Carboxylgruppe tritt nun, vermutlich ebenfalls unter dem Einfluß des Benzoylchlorids, mit der Carboxylgruppe der Propionsäure in Reaktion, wobei Anhydridbildung zur 6-Carboxylgruppe im Kern III stattfindet unter 8-Ringbildung zwischen γ-Stellung und Kern III. Gleichzeitig findet Wasserabspaltung statt unter Ausbildung einer neuen konjugierten Doppelbindung. Diese dürfte wohl in erster Linie maßgebend sein für die Farbe und das charakteristische Spektrum, ähnlich wie das bei den Neopurpurinen der Fall ist.

Der entsprechende Triester besitzt folgende Konstitution:



Diese Verbindung kann auch als Neopurpurin 6-triester aufgefaßt werden [vgl. A. **538**, 157 (1939)]. Die Modellkonstruktion mit dem Siedelschen Baukasten läßt erkennen, daß der heterocyclische Ring des Monoesters nur unter Spannung möglich ist, während die Konstruktion des Triesters spannungsfrei durchführbar ist. Diese Tatsache wird auch dem experimentellen Befund insofern gerecht, als der Monoester tatsächlich unter mildesten Bedingungen bereits (wie Fraktionieren mit Salzsäure oder kurzes Schütteln mit 1-proc. methylalkoholischer Kalilauge) unter Öffnung des Ringes in die Tricarbonsäure übergeht.

Neben dem durch sein charakteristisches Spektrum ausgezeichneten Chloroviolin-monoester entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf „unstabiles Chlorin 7" auch ein Körper mit Chlorinspektrum, der beim Verestern stabil bleibt und ebenfalls alkaliunlöslich ist. Besonders bei Verwendung von gewöhnlichem, nicht destilliertem Pyridin entsteht dieses Chlorin in der Hauptsache, während die Bildung von Chloroviolin in diesem Falle in geringerem Ausmaße erfolgt. Das Chlorin konnte jedoch nicht krystallisiert erhalten werden.

Vergleichsweise wurde am Phäoporphyrin a_7-lacton (dem Analogon des „unstabilen Chlorin 7" in der Porphyrinreihe) versucht, eine der Chloroviolinbildung entsprechende Reaktion zu bewirken. Jedoch wurde in diesem Falle lediglich eine Rotverschiebung des Spektrums beobachtet, eine Tatsache, welche auf die Bildung einer Benzoylverbindung hinweist. Anscheinend ist demnach die Chloroviolinreaktion den Körpern des Chlorinsystems vorbehalten, ähnlich wie auch die Neopurpurinreaktion bisher noch keine Parallele in der Porphyrinreihe besitzt.

Nach dem oben angeführten Formelschema muß zur Bildung der Chlorovioline die Propionsäure am Kern IV in unverestertem Zustand vorliegen. Ein ebenfalls durchgeführter Versuch am „unstabilen Chlorin 7"-diester (wobei also die Propionsäure verestert ist) verlief negativ. Das freie „unstabile Chlorin 7" gibt bei schnellem Arbeiten ebenfalls die Chloroviolinreaktion. Jedoch wurde präparativ stets der Monoester des „unstabilen Chlorin 7" verwendet, da das freie Chlorin sehr leicht freiwillig unter Ameisensäureabspaltung in Purpurin 18 übergeht.

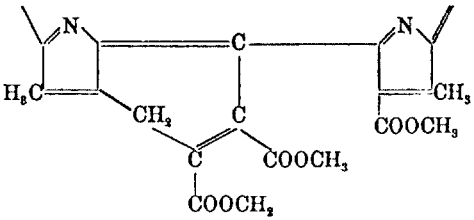
Negativ verlief die Reaktion bei Pyrrochlorin-γ-glykolsäure, sowie merkwürdigerweise auch bei „unstabilem Chlorin 5".

Anscheinend ist die Labilisierung des Kohlenstoffatoms 10 durch eine Carbmethoxygruppe im Falle des „unstabilen Chlorin 7" für das Gelingen der Chloroviolinreaktion notwendig, während umgekehrt die Neopurpurinreaktion nur bei Abwesenheit dieser Carbmethoxygruppe positiv verläuft [vgl. A. **540**, 237 (1939)].

Auch in der Mesoreihe (Äthyl- statt Vinylgruppe in 2-Stellung), also ausgehend vom „unstabilen Mesochlorin 7"-monoester wurde die Chloroviolinreaktion durchgeführt. Auf diese Weise wurden Mesochloroviolinmono- und -triester in schön krystallisiertem Zustand erhalten. Von beiden Verbindungen wurde je ein Komplexsalz dargestellt. Sämtliche in dieser Reihe durchgeführten Analysen ergaben ebenfalls gut auf die Theorie stimmende Werte.

Eine wesentliche Stütze für die Annahme einer den Neopurpurinen ähnlichen Struktur bildet das Ergebnis der Jodwasserstoffbehandlung. Der Monoester sowohl als auch der Triester ergaben in diesem Falle dasselbe Porphyrin. Bemerkenswert ist hier wiederum die leichte Aufspaltbarkeit des Chloroviolin-monoesters. Durch katalytische Hydrierung in Eisessig wurde dasselbe Porphyrin erhalten. Präparativ wurde dieser Körper durch Jodwasserstoffbehandlung aus dem Triester dargestellt und in gut krystallisiertem Zustand erhalten. Die Analyse ergab 3 Methoxyle. Spektroskopisch besteht

völlige Übereinstimmung mit Neoporphyrin 4-dimethylester. Dem Porphyrin kommt zweifellos folgende Formel zu:



Es wurde ferner von dieser Verbindung ein Kupferkomplexsalz dargestellt, dessen Analysendaten ebenfalls mit der Theorie übereinstimmten.

Versuche.

Chloroviolin-monoester und -triester.

200 mg „unstabiler Chlorin 7"-monoester werden in 30 ccm Pyridin gelöst, mit 4 ccm Benzoylchlorid versetzt und 40 Minuten stehen gelassen. Es empfiehlt sich zu Beginn der Reaktion die Lösung auf dem Wasserbad schwach zu erwärmen; längeres Erwärmen ist zu vermeiden, da sonst weitgehend Porphyrinbildung eintritt. Dann wird in Äther gegossen und mit verdünnter Salzsäure Pyridin entfernt. Mit 12-proc. Salzsäure wird eine Vorfraktion entnommen; nach Waschen mit Wasser wird die Ätherlösung einige Male mit verdünntem Alkali durchgeschüttelt. Nun wird mit 20—22-proc. Salzsäure das Chloroviolin fraktioniert, wobei die salzsauren Auszüge zunächst mit Äther durchgeschüttelt werden, um Benzoylchlorid zu entfernen; sodann wird unter Verdünnen in frischen Äther getrieben. Hierbei scheidet sich gelegentlich ein Teil des in Äther schwer löslichen Monoesters bereits im Scheidetrichter aus. Die ätherische Lösung wird nach Abfiltrieren des Monoesters mit 12-proc. Salzsäure ausgezogen und dieser Anteil ebenfalls in frischen Äther überführt. Der Monoester bleibt zurück und scheidet sich nach dem Verestern der ätherischen Lösung beim Einengen aus. Der Restäther enthält ein Chlorin, das nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Die ätherische Lösung, welche den mit 12-proc. Salzsäure ausgezogenen Anteil ent-

hält, wird ebenfalls verestert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt, wobei sich der Chloroviolin-triester (eventuell nach Zusatz von Methylalkohol) ausscheidet. Ausbeute: etwa 50 mg Triester und 25 mg Monoester.

Monoester: Zur Analyse wird mit Aceton extrahiert, wobei eventuell noch vorhandenes Chlorin zuerst abläuft. Das Extraktionsgefäß wird hierauf ausgewechselt und mit frischem Aceton das Chloroviolin extrahiert. In reinem Zustand fällt es bereits ohne Zusatz von Methylalkohol aus der Acetonlösung in derben, zugespitzten Prismen oder in großen, spießigen Nadeln aus. Schmelzpunkt über 330°.

3,674 mg Subst. (bei 70° i. Hochv. getr.): 9,622 mg CO_2, 1,790 mg H_2O. — 3,812 mg Subst.: 0,348 ccm N_2 (24°, 720 mm). — 4,394 mg Subst.: 1,790 mg AgJ.

$C_{35}H_{32}O_5N_4$ (588,6)	Ber.	C 71,41	H 5,48	N 9,52	OCH_3	5,27
	Gef.	„ 71,43	„ 5,45	„ 9,94	„	5,38.

Spektrum in Chloroform-Äther:

I. 714—689; II. 643,0 (Max.); III. 578,3—555,5; IV. 528,5 (Max.)
701,5 566,9
V. 493,0 (Max.); End-Abs. 447.

Reihenfolge der Intensitäten: I, III, II, V, IV.

Triester: Zur Analyse wird mit Aceton aus der Hülse extrahiert und mit Methylalkohol gefällt, wobei der Triester in zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 185° ausfällt. Der Triester ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln bedeutend leichter löslich als der Monoester. Erhitzen auf 270° bewirkt allmähliche Zerstörung, ohne daß spektroskopisch eine Veränderung wahrgenommen werden kann.

4,137 mg Subst. (bei 70° i. Hochv. getr.): 10,576 mg CO_2, 2,335 mg H_2O. — 3,206 mg Subst.: 0,257 ccm N_2 (20°, 716 mm). — 3,851 mg Subst.: 4,239 mg AgJ.

$C_{37}H_{38}O_6N_4$ (634,7)	Ber.	C 70,01	H 6,04	N 8,83	OCH_3	14,66
	Gef.	„ 69,72	„ 6,32	„ 8,79	„	14,54.

Spektrum in Aceton-Äther:

I. 712,5—675,0; II. 633 (Max.); III. 570,0—550,5; IV. 524
693,8 560,3
(sehr schwach); V. 486 (Max., sehr schwach); End-Abs. 448.

Reihenfolge der Intensitäten: I, III, II, V, IV.

Der Typ des Chlorinspektrums ist sowohl beim Mono- als auch beim Triester nur noch schwach zu erkennen. Die Bande III ist sehr stark ausgeprägt, dagegen sind Bande IV und V im Gegensatz zu den Chlorinen kaum wahrzunehmen. Das Spektrum des Triesters ist gegenüber dem des Monoesters etwas nach Blau verschoben, außerdem ist Bande III verwaschener.

Mesochloroviolin-mono- und -triester.

Die Darstellung erfolgt analog der Beschreibung der Vinylkörper. Beim Fraktionieren des Monoesters hat sich in diesem Falle 25-proc. Salzsäure als zweckmäßig erwiesen.

Monoester: Zur Analyse wird mit Aceton extrahiert, wobei der Monoester in schön glänzenden Nadeln erhalten wird. Schmelzp. 292°.

3,520 mg Subst. (bei 70° i. Hochv. getr.): 9,208 mg CO_2, 1,798 mg H_2O. — 3,440 mg Subst.: 0,298 ccm N_2 (24°, 723 mm). — 3,684 mg Subst.: 1,453 mg AgJ. — 3,495 mg Subst.: 3,62 ccm $^n/_{50}$-Thiosulfat.

$C_{35}H_{34}O_5N_4$ (590,6)

Ber.	C 71,17	H 5,80	N 9,49	OCH_3 5,25	O 13,54
Gef.	„ 71,35	„ 5,72	„ 9,47	„ 5,21	„ 13,81.

Spektrum in Chloroform-Äther:

I. 705—675; Ia. 657; II. 632; III. 570—551; IV. 524; V. 489; End-Abs. 447.

690 560,5

Reihenfolge der Intensitäten: I, III, II, V, IV, Ia.

Spezifische Drehung in Chloroform: 5,82 mg Subst. in 100 ccm gelöst, 1 dm-Rohr:

$$\Delta\alpha = -0{,}02°; \quad [\alpha]_{20} = -343° \text{ (mit Filter).}$$

Ohne Filter war keine Drehung zu messen.

Eine Probe des Monoesters wurde kurz über den Schmelzpunkt erhitzt. Die Schmelze zeigte kein Spektrum mehr.

Triester: Zur Analyse wird mit Aceton aus der Hülse extrahiert und mit Methylalkohol gefällt, wobei der Triester in schönen Nadeln ausfällt. Schmelzp. 198°.

3,906 mg Subst. (bei 70° i. Hochv. getr.): 9,960 mg CO_2, 2,240 mg H_2O. — 3,576 mg Subst.: 0,294 ccm N_2 (27°, 726 mm). — 4,451 mg Subst.: 1,21 ccm $^n/_{50}$-KSCN.

$C_{37}H_{40}O_6N_4$ (636,3)	Ber.	C 69,79	H 6,33	N 8,80	OCH_3 14,62
	Gef.	„ 69,55	„ 6,73	„ 8,93	„ 13,70.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 695—665; II. 622 (Max.); III. 563—539; IV. 514 (Max. sehr schwach); V. 458 (Max. sehr schwach); End-Abs. 442.

(695—665: 680; 563—539: 551)

Reihenfolge der Intensitäten: I, III, II, V, IV.

Spezifische Drehung: 6,06 mg Subst. in 100 ccm Chloroform, 1 dm-Rohr:

$$\Delta\alpha = -0{,}03^0; \quad [\alpha]_{20} = -495^0 \text{ (mit Filter)}.$$

Ohne Filter (Farbe violett): $\Delta\alpha = -0{,}06^0$; $[\alpha]_{20} = -990^0$.

Sauerstoffbestimmung von „unstabilem Mesochlorin-7"-monoester:

3,144 mg Subst.: 4,20 ccm $^n/_{60}$-Thiosulfat.

$C_{35}H_{38}O_7N_4$ (626,3) Ber. O 17,88 Gef. O 17,81.

Kupferkomplexsalz von Chloroviolin-monoester. 50 mg Chloroviolin-monoester werden in einigen ccm Chloroform gelöst, dazu Methylalkohol und Kupferacetat gegeben und 2—3 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich das Komplexsalz aus; es wird filtriert und mit schwach salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und getrocknet.

Zur Analyse wurde mit Aceton aus der Hülse extrahiert, wobei sich das Komplexsalz in mikrokrystallinen Blättchen ausschied. Schmelzpunkt über 320°.

3,883 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 9,160 mg CO_2, 1,778 mg H_2O, 0,471 mg CuO.

$C_{35}H_{30}O_5N_4Cu$ (650,2)	Ber.	C 64,65	H 4,65	Cu 9,78
	Gef.	„ 64,34	„ 5,12	„ 9,69.

Spektrum in Chloroform-Äther:

I. 689,0—647,0; II. 611 (Max. schwach); III. 560 (Max.); IV. 512 (Max. sehr schwach); End-Abs. 457.

(689,0—647,0: 668)

Reihenfolge der Intensitäten: I, III, II, IV.

Kupferkomplexsalz von Mesochloroviolin-monoester. 50 mg Mesochloroviolin-monoester werden in wenig Chloroform gelöst, dazu eine methylalkoholische Lösung von Kupferacetat gegeben, und 2 Stunden gekocht, wobei sich das Komplexsalz ausscheidet. Es wird filtriert, gewaschen und getrocknet. Feine Nadeln vom Schmelzpunkt über 310°.

Zur Analyse wurde mit Aceton aus der Hülse extrahiert.

4,13 mg Subst. (bei 70° i. Hochv. getr.): 9,722 mg CO_2, 1,844 mg H_2O, 0,506 mg CuO. — 3,338 mg Subst.: 0,264 ccm N_2 (23°, 724 mm). — 2,772 mg Subst.: 0,22 ccm $^n/_{50}$-KSCN.

$C_{35}H_{32}O_5N_4Cu$	Ber.	C	64,45	H	4,95	N	8,59	OCH_3	4,76	Cu 9,75
(651,8)	Gef.	„	64,20	„	5,00	„	8,69	„	4,92	„ 9,79.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{667{,}5—641{,}5}_{654{,}5}$; II. 610 (Max.); III. 558,5 (Max.); End.-Abs. 475.

Reihenfolge der Intensitäten: I, III, II.

Spez. Drehung. 5,07 mg Subst. in 100 ccm Chloroform, 1 dm-Rohr.

$\Delta\alpha = +0{,}02°$; $[\alpha]_{20} = +396°$ (mit Filter).

Ohne Filter (Farbe grün): $\Delta\alpha = +0{,}05°$; $[\alpha]_{20} = +992°$.

Zinksalz von Mesochloroviolin-triester. 70 mg Triester werden in 20 ccm Aceton gelöst, 40 ccm Methylalkohol und 50 mg Zinkacetat dazugegeben. Es tritt sofort Farbumschlag von Violett nach Blau ein. Nach 2-stündigem Kochen im Wasserbad wird in Äther gegeben, mit sehr verdünnter Salzsäure und anschließend mit Wasser gewaschen, eingeengt und mit Methylalkohol gefällt, wobei das Komplexsalz in schönen Nadeln vom Schmelzp. 218° auskrystallisiert.

Zur Analyse wurde 2-mal mit Methylalkohol aus der Hülse extrahiert.

3,910 mg Subst. (bei 70° i. Hochv. getr.): 9,110 mg CO_2, 1,804 mg H_2O, 0,448 mg ZnO. — 3,812 mg Subst.: 0,265 ccm N_2 (24°, 720 mm). — 4,890 mg Subst.: 1,03 ccm $^n/_{50}$-KSCN.

$C_{37}H_{38}O_6N_4Zn$	Ber.	C	63,47	H	5,47	N	8,00	Zn	9,34	OCH_3 13,29
(699,7)	Gef.	„	63,54	„	5,16	„	7,57	„	9,21	„ 12,84.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{667—543}_{605}$; II. 610 (Max.); III. 570; End-Abs. 448.

Reihenfolge der Intensitäten: I, III, II.

Chloroviolin-porphyrin-triester.

220 mg Mesochloroviolin-triester werden in 40 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst, 5 ccm 48-proc. Jodwasserstoffsäure dazugegeben und 2 Minuten lang auf dem heißen Wasserbad erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgt über Äther. Die Leukoverbindung wird zunächst mit verdünntem Ammoniak neutral

gewaschen und 24 Stunden zur Reoxydation an der Luft stehen gelassen. Anschließend wird mit Thiosulfatlösung 2-mal durchgeschüttelt, sodann wieder neutral gewaschen. Mit 5-proc. Salzsäure wird nun das entstandene Porphyrin ausgezogen und in frischen Äther getrieben. Die ätherische Lösung wird gewaschen und eingeengt, wobei sich das Porphyrin ausscheidet. Aus der Mutterlauge kann mit Methylalkohol das restliche Porphyrin ausgefällt werden. Schmelzp. 278°. Kleine gekreuzte Stäbchen.

Zur Analyse wurde 2-mal mit Äther aus der Hülse extrahiert.

3,868 mg Subst. (bei 90° i. Hochv. getr.): 9,890 mg CO_2, 2,270 mg H_2O. — 4,624 mg Subst.: 0,365 ccm N_2 (24°, 720 mm). — 3,165 mg Subst.: 0,746 ccm $^n/_{50}$-KSCN.

$C_{37}H_{38}O_6N_4$ (636,3)	Ber.	C	70,07	H	6,04	N	8,83	OCH_3	14,66
	Gef.	„	69,73	„	6,57	„	8,59	„	14,62.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 632; II. 576 (Max.); III. 539,5 (Max.); IV. $\underbrace{514—492}_{503}$;

End.-Abs 438.

Reihenfolge der Intensitäten: IV, III, II, I.

Kupferkomplexsalz. 75 mg Porphyrin werden unter Erwärmen in 25 ccm Eisessig gelöst, dazu 70 mg Kupferacetat gegeben, und kurz auf der freien Flamme bis zum Auftreten des Komplexsalzspektrums erhitzt. Die Lösung wird sodann in Äther gegeben. Zunächst wird mit Wasser, dann mit Ammoniak, und schließlich wieder mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und eingeengt, wobei das Komplexsalz in fein krystallinem Zustand ausfällt. Schmelzp. 301°.

Zur Analyse wurde mit Aceton aus der Hülse extrahiert und mit Methalylkohol gefällt.

4,745 mg Subst. (bei 70° i. Hochv. getr.): 11,121 mg CO_2, 2,364 mg H_2O, 0,520 mg CuO. — 3,927 mg Subst.: 0,296 ccm N_2 (26°, 720 mm). — 4,428 mg Subst.: 0,94 ccm $^n/_{50}$-KSCN.

$C_{37}H_{36}O_6N_4Cu$ (697,9)	Ber.	C	63,82	H	5,21	N	8,05	OCH_3	13,36	Cu	9,13
	Gef.	„	63,92	„	5,57	„	8,13	„	13,36	„	8,76.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 571 (Max.); II. 529 (Max.); End-Abs. 426.

Reihenfolge der Intensitäten: I, II.

Über Purpurin 3, seine Mesoverbindung und einige Derivate.

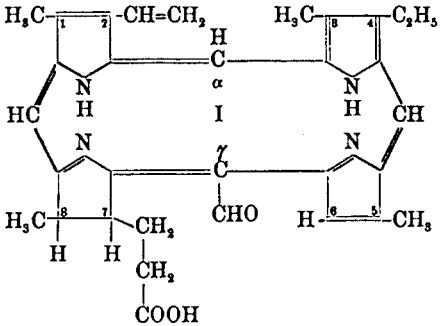
Synthese von inaktivem Mesopurpurin 3[1]);

von *Hans Fischer* und *Fritz Gerner*[2]).

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 29. Juli 1942.)

Purpurin 3 (γ-Formyl-pyrrochlorin) besitzt folgende Konstitution:



Es unterscheidet sich also von γ-Formyl-vinyl-pyrroporphyrin nur durch die beiden überzähligen Wasserstoffatome in 7,8-Stellung. Nachdem vor kurzem, ausgehend von γ-Formyl-pyrroporphyrin die Synthese des Phäoporphyrins a_5[3]) durchgeführt wurde, konnte man mindestens als Arbeitshypothese annehmen, daß analoge Reaktionen auch zum Phäophorbid bzw. seiner Mesoverbindung führen sollten[4]), und aus diesem Grunde hatte das Purpurin 3 und ebenso seine Mesoverbindung

[1]) 116. Mitteilung zur Kenntnis der Chlorophylle; 115. Mitteilung A. **553**, 53 (1942).

[2]) Vgl. auch Dissertation Fritz Gerner, Technische Hochschule München 1941.

[3]) H. Fischer, E. Stier u. W. Kanngießer, A. **543**, 258 (1940).

[4]) Vgl. auch H. Fischer u. M. Strell, A. **543**, 150 (1940).

(diese vor allem für Vorversuche) erhöhtes Interesse, denn die Mesoverbindungen geben naturgemäß wegen der abgesättigten Vinylgruppe weniger Veranlassung zu Sekundärreaktionen.

Bis jetzt ist Purpurin 3 aus Isochlorin e_4 und Mesopurpurin 3 aus Meso-isochlorin e_4 durch Oxydation gewonnen worden, und wir versuchten letzteres direkt aus Mesophyllochlorin zu erhalten. Alle Oxydationsversuche am Mesophyllochlorinester verliefen negativ. Überraschenderweise gelang es durch einen Kunstgriff, die Oxydation der γ-Methylgruppe im Chlorinsystem herbeizuführen, nämlich durch Verwendung von *freiem* Mesophyllochlorin an Stelle des Esters. Hier gelang mit 10-proc. Ausbeute die Überführung in Mesopurpurin 3 durch Oxydation mit Permanganat in Pyridin. Das Mesopurpurin 3 wurde identifiziert durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt, Spektrum, Krystallform und durch die optische Drehung, die übereinstimmend war. Die Oxim-[1]) und Cyanessigesterprobe verliefen positiv. Am Vorliegen des Meso-purpurin 3 kann kein Zweifel sein.

Der einzige Einwand, der erhoben werden kann, ist der, daß das verwandte Mesophyllochlorin, das aus Chlorin e_6 durch Erhitzen in siedendem Naphtalin und Nachhydrierung[2]) hergestellt war, noch Meso-iso-chlorin e_4 enthalten hätte, das ja nach der oben erwähnten Methode (Permanganat in Pyridin) in guter Ausbeute in Mesopurpurin 3 überführbar ist. Der verwandte Meso-phyllochlorinester schmolz bei 148°, ein Zeichen der Reinheit. Nach der Verseifung wurde das Ausgangsmaterial noch 12 Stunden in Pyridin erhitzt, so daß die Anwesenheit von Meso-isochlorin e_4 ausgeschlossen ist. Außerdem entstand bei der oben erwähnten Oxydation mit Permanganat-Pyridin noch als Nebenprodukt 7,8-Dioxy-meso-phyllochlorin, dessen Ester nach H. Fischer und F. Baláž aus Mesophyllochlorinester durch Oxydation mit feuchtem Silberoxyd leichter zugänglich ist[2]).

Selbstverständlich haben wir nun die angegebene Methode auch auf synthetisches, aus Phyllohämin gewonnenes, freies Mesophyllochlorin übertragen, das ja die dem Phylloporphyrin gegenüber überzähligen Wasserstoffatome in 7,8-Stellung besitzt[3]). Die Oxydation verlief genau so wie beim aktiven

[1]) H. Fischer u. K. Kahr, A. 531, 226 (1937).

[2]) H. Fischer u. F. Baláž, Veröffentlichung erfolgt demnächst.

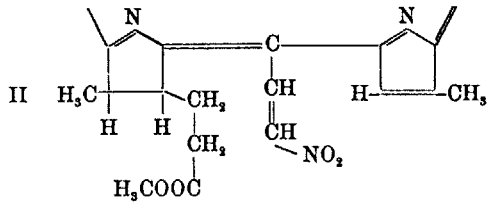
[3]) H. Fischer u. H. Gibian, A. 550, 217 (1942); dort auch weitere Literatur.

Mesophyllochlorin. Neben Dioxymesophyllochlorin entstand Mesopurpurin 3, das frei und als Ester gut krystallisierte. Der Schmelzpunkt lag bei 178°, also 12° höher als der des aktiven Produktes. Der Mischschmelzpunkt lag bei 174—175°. Spektral und in allen Eigenschaften außer der Drehung war Identität vorhanden. *Somit liegt die Totalsynthese des inaktiven Purpurin 3 vor.* Zur Reindarstellung des 7,8-Dioxy-mesophyllochlorin reichte das Material nicht; dies soll noch nachgeholt werden. Gleichzeitig ist damit die Reinheit des nach obiger Methode dargestellten Mesophyllochlorins bestätigt. Purpurin 3 und ebenso Mesopurpurin 3 sind jedoch noch immer schwer zugängliche Substanzen, deren Bereitung zeitraubend ist und deshalb wurden die im folgenden zu beschreibenden Umsetzungen vielfach mit beiden Purpurinen vergleichend durchgeführt. Einige Reaktionen konnten aus Materialmangel vorläufig nur mit einer Verbindung vollzogen werden, sobald wie möglich sollen die fehlenden Versuche noch nachgeholt werden.

Von Mesopurpurin 3 wurden weitere Derivate dargestellt. Zunächst einige Komplexsalze, die für weitere Umsetzungen von Wichtigkeit sein konnten. Eisen-, Kupfer-, Zinksalz, wurden gewonnen. Das Mesopurpurin 3-hämin ist besonders stabil. Seine Enteisenung konnte ohne starke Verluste nicht erzielt werden. Ähnlich verhält sich das Kupfersalz. Das Zinksalz dagegen wird schon beim Fraktionieren mit 16-proc. Salzsäure gespalten. Die Farbe der Ätherlösungen ist für die Komplexsalze, ebenso wie deren verwaschener Spektraltyp, kennzeichnend. Das Hämin färbt den Äther grasgrün, das Kupfersalz blaugrün und das Zinksalz blau. Das Hämin krystallisiert in schönen Nadeln. Leider konnten das Kupfer- und das Zinksalz nur in amorphem Zustand erhalten werden.

Die Komplexsalze des Purpurin 3, also der Vinylverbindung, stehen noch aus. Purpurin 3 reagiert mit Nitromethan in Pyridin sehr leicht unter Zusatz von Äthylamin als Kondensationsmittel. Schon nach 1-stündigem Kochen ist die Reaktion beendet. In sehr guter Ausbeute wird der in Methanol schwer lösliche γ-Nitrovinyl-pyrrochlorin-ester (II) erhalten. Das Mesopurpurin 3-hämin reagiert mit Nitromethan bemerkenswerterweise schon bei Zimmertemperatur

innerhalb kurzer Zeit, wie aus der starken spektroskopischen Verschiebung hervorgeht.



Die Bande III des nach der Enteisenung erhaltenen Chlorinspektrums ist gegenüber dem Ausgangsmaterial stark nach Rot verschoben, die Bande II ist dagegen sehr breit und verwaschen. Solche verwaschene Spektren sind überhaupt kennzeichnend für Kondensationsprodukte der Purpurine[1]). An dieser Stelle sei auch besonders auf die Stabilität der neu ausgebildeten Kohlenstoffdoppelbindung gegenüber Wasserstoff hingewiesen. So führte die Einwirkung von Wasserstoff im sauren Medium mit Palladium als Kontakt selbst nach mehreren Tagen nur zu einer Leukoverbindung, deren Reoxydation neben zerstörtem Material ausschließlich Nitrokörper ergab. Lediglich die in 2-Stellung befindliche Vinylgruppe wurde zur Äthylgruppe hydriert. Dagegen erwies sich die γ-Kohlenstoffdoppelbindung gegenüber alkoholischem Kali als ziemlich labil. Kurzes Schütteln des γ-Nitrovinyl-pyrrochlorinesters mit 5-proc. propylalkoholischem Kali führte zu hydrolytischer Spaltung der Doppelbindung und anschließend zur Neopurpurinreaktion des zurückgebildeten Purpurin 3. Diese Reaktion verläuft fast quantitativ.

Es wurde weiter noch versucht, die endständige Nitrogruppe zu reduzieren, wobei als Ausgangsmaterial γ-Nitrovinyl-pyrrochlorin-esterzinksalz verwendet wurde. Die Einwirkung von katalytisch erregtem Wasserstoff bei Gegenwart von Platinoxyd erwies sich sowohl im neutralen, als auch im sauren Medium als nicht geeignet. Mit wenig Zinkstaub in Eisessig wurde dagegen das Ausgangsmaterial schon nach kurzer Zeit zerstört.

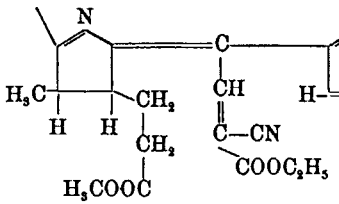
Als Aldehyd gibt Purpurin 3 sowie seine Mesoverbindung auch die Reaktion mit Cystein und mit Methylalkohol-Chlorwasserstoff[2]). Dagegen konnten die Bedingungen der Kondensation mit Malonsäure-diäthylester oder mit Hippursäure und Phenylessigester nicht gefunden werden, auch nicht bei Verwendung von Meso-purpurin 3-hämin.

Dagegen kondensiert sich Cyanessigester mit Purpurin 3 in Pyridin unter dem Einfluß von Äthylamin spielend leicht zu Pyrrochlorin-γ-(α'-cyan-acrylsäure)-methyläthylester (III).

---

[1]) M. Strell, A. 546, 262 (1941).

[2]) H. Fischer u. J. Mittermair, A. 548, 164 (1941).



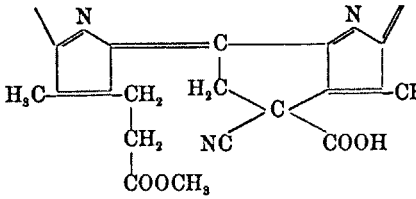
III

Leider ist III stark lichtempfindlich und konnte nicht in krystallisiertem Zustand gewonnen werden. Dagegen krystallisiert das aus Meso-purpurin 3 und Cyanessigester hergestellte Kondensationsprodukt aus Aceton-Methanol schon nach einmaligem Umlösen in dreieckigen Blättchen. Auch mit Mesopurpurin 3-*hämin* gelingt die Kondensation, allerdings erst in der Wärme; in diesem Fall erwies sich also das Hämin weniger reaktionsfähig als das freie Chlorin. Die Lichtempfindlichkeit von III im Gegensatz zur Mesoverbindung ist nicht weiter auffallend, Protoporphyrin ist ja auch erheblich lichtempfindlicher als Mesoporphyrin[1]).

Auch beim Mesopyrrochlorin-γ-(α'-cyanacrylsäure-äthyl)-methylester (III) gelang es nicht, katalytisch erregten Wasserstoff an die γ-Kohlenstoffdoppelbindung anzulagern. Dagegen wurde mit schwachem propylalkoholischem Kali diese Doppelbindung wiederum aufgespalten. Während die Hydrolyse beim γ-Nitrovinyl-pyrrochlorin-ester nahezu quantitativ verläuft, werden hier (Mesoverbindung von III) nur etwa 50 Proc. des Ausgangsmaterials zu Meso-neopurpurin 2[2]) umgesetzt. Sonst tritt lediglich Verseifung der veresterten Carboxylgruppen ein. Wird der „Cyanacrylsäureester" etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, dann entsteht unter Abspaltung des γ-Substituenten Mesopyrrochlorin. Während also in der roten Reihe[3]) bei dem analogen Produkt außerordentlich leicht Ringschluß eintritt, ist hier die Tendenz hierzu stark herabgesetzt und als unangenehme Begleiterscheinung tritt, wie schon bei beiden Purpurinen 3 bei der Einwirkung von starkem methylalkoholischem Kali konstatiert wurde, Übergang in die

[1]) Vgl. hierzu H. Fischer u. M. Dürr, A. 501, 111 (1933).
[2]) H. Fischer u. M. Strell, A. 538, 169 (1939).
[3]) H. Fischer u. W. Kanngießer, A. 543, 272 ff. (1940).

Porphyrinreihe ein[1]). Durch die Bernsteinsäureschmelze wurde der Ringschluß bei 220° erreicht; es entstand jedoch 9-Cyan-9-carbonsäure-desoxophyllerythrin (IV). Dabei tritt also Dehydrierung zum Porphyrinsystem ein.



IV

Gelegentlich haben wir für solche Übergänge den Ausdruck „isomerisieren" gebraucht, insbesondere bei der Behandlung mit Jodwasserstoff. Dieser Ausdruck sollte prinzipiell vermieden werden, denn wie die Isolierung des Vinylrhodoporphyrins beim alkalischen Abbau des Chlorophylls und seiner Derivate zeigt, tritt bei Temperaturen bis etwa 130° im wesentlichen nur Dehydrierung ein und keinerlei Isomerisation. Die Hydrierung der Vinylgruppe zum Äthylrest ist also ein sekundärer Prozeß, der sich erst bei erhöhter Temperatur vollzieht.

Ähnliches gilt für die Behandlung von Chlorophyll und seinen Derivaten mit Jodwasserstoff-Eisessig. Die Porphyrine, die hierbei entstehen, enthalten durchweg keine Vinylgruppen, sondern Äthylreste. Daß es sich hier aber mit größter Wahrscheinlichkeit nicht um eine Isomerisation handelt, zeigt die Oxoreaktion, die in der Kälte unter der Behandlung von Jodwasserstoff–Eisessig sich vollzieht. Aus der Vinylgruppe ist der Acetylrest entstanden, und dies ist nur so zu erklären, daß primär eine Anlagerung von Jodwasserstoff an der Vinylgruppe eintritt, sodann Bildung des sekundären Alkohols durch Hydrolyse, und schließlich Oxydation durch in Freiheit gesetztes Jod. Auch bei der Behandlung des Chlorophylls und seiner Derivate mit Ameisensäure–Eisen wird die Vinylgruppe nicht angegriffen, ebensowenig bei der Gewinnung von Protoporphyrin aus Hämin nach der gleichen Methode.

Isomerisation kann lediglich bei der kurzdauernden heißen Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chlorophyll und die grünen Körper, bei denen der Übergang in rotes Porphyrin mit Äthylresten innerhalb weniger Minuten eintritt, in Frage kommen[2]).

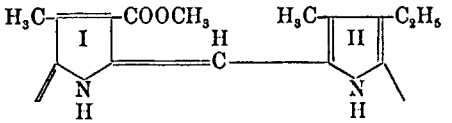
Dieser Körper wurde bereits durch Bernsteinsäureschmelze von Pyrroporphyrin-γ-cyanacrylsäureester[3]) erhalten. Leider

[1]) H. Fischer u. M. Strell, A. 543, 144 (1940).

[2]) Vgl. hierzu auch H. Fischer u. A. Oestreicher, H. 262, 252—255 (1939/40).

[3]) a. a. O.

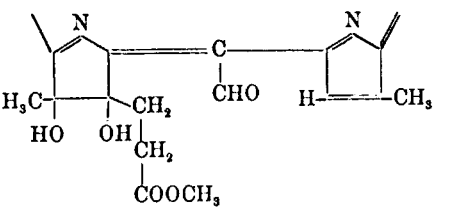
gelang es nicht, die Bedingungen zur Bildung des isocyclischen Ringes ohne Dehydrierung in Kern IV herauszubekommen. Durch Reaktion mit den Komplexsalzen sie zu vermeiden, soll gelegentlich versucht werden. Die Oxydation des γ-Formylrestes zur Carboxylgruppe wurde nicht erreicht, dagegen gelang es, Purpurin 3 an der 2-Vinylgruppe oxydativ zu spalten und in guter Ausbeute nach Veresterung mit Diazomethan 2-Desvinyl-2-carbonsäure-γ-formyl-pyrrochlorin-dimethylester zu erhalten (V). Gegenüber dem Ausgangsmaterial zeigt dieser in



V

Äther braun gefärbte Körper nur geringe Rotverschiebung unter Erhaltung der beiden im Blau gelegenen Absorptionsstreifen, die für die Purpurine charakteristisch sind.

Ferner wurde Purpurin 3 mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd behandelt. Hierbei wurde weder die Vinylgruppe noch der Formylrest angegriffen, dagegen trat, wie schon an anderen Körpern[1]) gezeigt worden ist, Oxydation zu einem Dioxyderivat ein mit dem Sitz der beiden Hydroxylgruppen in 7- und 8-Stellung; es resultierte 7,8-Dioxy-purpurin 3-methylester (VI). Noch nicht entschieden ist, ob die beiden Hydroxylgruppen sich in *cis*- oder *trans*-Stellung zueinander befinden.



VI

Das Spektrum dieses Körpers, der in 60-proc. Ausbeute erhalten wurde, ist nach Rot verschoben. Die Extraktionszahl ist gegenüber der des Ausgangsmaterials von 14 auf 16 erhöht.

---

[1]) H. Fischer u. W. Lautsch, A. 528, 247 (1937).

Vor kurzem[1]) wurde über Versuche zur Gewinnung von γ-Vinyl-pyrroporphyrin berichtet. Die Synthese dieses Körpers gelang offensichtlich, jedoch ist die Tendenz zur Bildung des isocyclischen Ringes in der Porphyrinreihe so groß, daß die Isolierung nicht gelang, sofort trat Ringschluß ein zum Desoxophyllerythrin. Die gleiche Reaktion gingen wir deshalb hier an durch Umsetzung von Purpurin 3 mit Methylmagnesiumjodid. Die Reaktion gelang, es konnten aber keinerlei Anhaltspunkte für die Bildung des isocyclischen Ringes gewonnen werden. Die analoge Reaktion wurde mit Äthylmagnesiumbromid vollzogen. Hierbei gelang die Isolierung der γ-Propanol-Verbindung. Eine Tendenz zur Ringbildung konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Versuche.

Oxydation von unverestertem Meso-phyllochlorin zu Meso-purpurin 3-methylester.

500 mg Meso-phyllochlorin werden in 50 ccm Pyridin gelöst und mit 500 mg fein gepulvertem Kaliumpermanganat 3 Stunden geschüttelt. Es wird in 3 Liter Äther gegeben, mit Wasser und dann mit verdünnter Salzsäure das Pyridin und gebildeter Braunstein entfernt. Mit 10-proc. Salzsäure wird viel Ausgangsmaterial herausfraktioniert, neutral gewaschen und mit Diazomethan verestert. Als Nebenprodukt ist enthalten 7,8-Dioxy-mesophyllochlorinester[2]), der durch Fraktionieren nicht entfernbar ist, wohl aber durch Chromatographie. Hierbei geht zuerst der Mesopurpurin 3-methylester an das Aluminiumoxyd, später folgt der Dioxykörper. Der aus dem oberen Teil der Säule mit Äther eluierte Mesopurpurin 3-ester krystallisiert schön in Nadeln. Ausbeute: 10 Proc. Schmelzp. 166°.

4,870 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 13,166 mg CO_2, 3,001 mg H_2O.

$C_{33}H_{38}O_3N_4$ (536,62) Ber. C 73,82 H 6,81 Gef. C 73,73 H 6,89.

[1]) H. Fischer u. J. Mittermair, A. 548, 155 (1941).
[2]) H. Fischer u. F. Baláž, unveröffentlicht.

Vergleich der Drehwerte von aus Phyllochlorin und aus Isochlorin e_4 hergestelltem Material:

Substanz	c (mg/100 ccm Aceton)	Rotfilter	Ohne Filter	Grünfilter
Mesopurpurin 3 (aus Phyllochlorin)	13,89	$\Delta\alpha_1 = -0,04$ $\alpha_{1(20)} = -287$	$\Delta\alpha_2 = +0,12$ $\alpha_{2(20)} = +856$	$\Delta\alpha_3 = +0,20$ $\alpha_{3(20)} = +1430$
(Mesopurpurin 3 aus Isochlorin)	15,10	$\Delta\alpha_1 = -0,04$ $\alpha_{1(20)} = -266$	$\Delta\alpha_2 = +0,12$ $\alpha_{2(20)} = +862$	$\Delta\alpha_3 = +0,21$ $\alpha_{3(20)} = +1300$

Spektrum in Pyridin–Äther:

I. $\underbrace{688,2—658,4...643,0}_{673,3}$; II. 615; III. 530,4; IV. $\underbrace{506,0—491,0}_{498.5}$;

End.-Abs. 429.

Reihenfolge der Intensitäten: I, IV, III, II.

Der Mischschmelzpunkt mit aus Isochlorin e_4 hergestelltem Material ergab keine Depression. Mit Hydroxylaminhydrochlorid und Soda, sowie mit Cyanessigester und Äthylamin treten die für die Kondensationsprodukte charakteristischen breiten und verschwommenen Banden auf.

Beim Chromatographieren kann dann als zweite Substanz *7,8-Dioxy-meso-phyllochlorin-methylester* isoliert werden. Ausbeute 10 Proc. Schmelzp. 131°.

Spektrum in Pyridin–Äther:

I. $\underbrace{677,8—646,4}_{662,1}$; II. 622,4; III. 601,5; IV. 530,6; V. $\underbrace{510,8—492,8}_{501,8}$;

End.-Abs. 429.

Reihenfolge der Intensitäten: I, V, IV, III, II.

7,8-Dioxy-meso-phyllochlorinester reagiert nicht mit Hydroxylamin, auch nicht mit Cyanessigester.

Oxydation von synthetischem Mesophyllochlorin.

Phyllochlorin wurde nun auch synthetisch aus Phyllohämin nach der Amylatmethode[1]) gewonnen, die angegebene Ausbeute erreicht. Die Oxydation vollzog sich hier, wie oben angegeben. Mesopurpurin 3 resultiert in 10-proc. Ausbeute. Der Esterschmelzpunkt lag bei 178°, also 12° höher als das

[1]) H. Fischer u. H. Helberger, A. 471, 293 (1929).

aktive Produkt. Der Mischschmelzpunkt lag bei 174—175°. Die Projektion der Spektren übereinander ergab Identität. Ebenso waren die Reaktionen mit Cyanessigester und Hydroxylamin übereinstimmend. Die Krystallform stimmte mit der des aktiven Produkts überein.

3,055 mg Subst. (i. Hochv. bei 110° getr.): 8,186 mg CO_2, 1,980 mg H_2O.

$C_{33}H_{38}O_3N_4$ (536,62) Ber. C 73,82 H 6,81 Gef. C 73,07 H 7,25.

Wir haben uns mit der nicht gut stimmenden Analyse begnügt, weil an der Identität kein Zweifel sein kann. Schon bei der Darstellung wurden genau dieselben Beobachtungen gemacht wie oben, ein Gehalt an 7,8-Dioxy-mesophyllochlorin ist ausgeschlossen, weil die Chromatographie gut durchführbar ist.

Meso-purpurin 3-methylester-hämin: 100 mg Meso-purpurin 3-methylester werden mit einer aus 200 mg Eisenpulver, 200 mg Kochsalz und 10 ccm Eisessig hergestellten Ferroacetatlösung heiß versetzt und 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Das Hämin wird dann entweder mit Wasser ausgeflockt oder über Äther aufgearbeitet. Aus Eisessig krystallisiert es in Nadeln. Zur Analyse wurde mehrmals mit Aceton–Methanol aus der Hülse extrahiert. Ausbeute 80 mg. Schmelzp. 182°.

4,011 mg Subst. (bei 65° i. Hochv. getr.): 9,280 mg CO_2, 2,155 mg H_2O, 0,498 mg Fe_2O_3. — 4,714 mg Subst.: 0,377 ccm N_2 (19°, 717 mm). — 3,577 mg Subst.: 1,482 mg AgJ.

$C_{33}H_{36}O_3N_4FeCl$ (627,95) Ber. C 63,11 H 5,78 N 8,92 OCH_3 4,94 Fe 8,80
Gef. „ 63,32 „ 6,01 „ 8,82 „ 5,44 „ 8,67.

$c = 7{,}25$ mg/100 ccm Aceton; $\Delta_{\alpha}^{\text{weiß}} = +0{,}16$; $\alpha_{20}^{\text{weiß}} = +4000$.

Spektrum in Pyridin–Äther:

I. 677,0; II. $\underbrace{621{,}1—597{,}6}_{609{,}4}$; End.-Abs. 473.

Reihenfolge der Intensitäten: II, I.

Durch Zusatz weniger Tropfen Hydrazinhydrat wird die Intensität dieser Banden wesentlich herabgeschwächt. Gleichzeitig tritt eine Verschiebung nach Gelb hin ein.

Hämochromogenspektrum:

I. 666,0; II. 613,8; End.-Abs. 468.

Reihenfolge der Intensitäten: I, II.

Kupferkomplexsalz: 100 mg Meso-purpurin 3 werden in 20 ccm Chloroform gelöst und eine heiße Lösung von 200 mg Kupferacetat in 20 ccm Methylalkohol hinzugegeben. Nach 1-stündigem Kochen auf dem

Wasserbad wird Chloroform abgedampft und der Methylalkohol eingeengt. Nach dem Absaugen wird mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Mit Aceton-Methanol wurde wiederholt aus der Hülse extrahiert. Die Substanz als amorphes Pulver erhalten. Ausbeute: 80 mg. Schmelzp. 173°.

3,960 mg Subst. (bei 65° i. Hochv. getr.): 9,558 mg CO_2, 2,270 mg H_2O, 0,484 mg CuO. — 4,110 mg Subst.: 0,333 ccm N_2 (18°, 713 mm).

$C_{33}H_{36}O_3N_4Cu$	Ber.	C	66,01	H	6,05	N	9,34	Cu 10,59
(600,22)	Gef.	,,	65,82	,,	6,41	,,	9,01	,, 10,16.

Der Drehwert konnte infolge der intensiv gefärbten, nur wenig durchsichtigen Acetonlösung nicht genau bestimmt werden. Auch in 20-proc. Salzsäure war dies nicht möglich, da das Kupferkomplexsalz sich als hydrophob erwies.

$c = 10{,}7$ mg/100 ccm Aceton; $\Delta_a^{\text{weiß}} = +0{,}015$; $\alpha_{20}^{\text{weiß}} = +140$.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{654{,}2—614{,}2}_{634{,}2}$; II. 581,1; III. 434,4; IV. 500,0; End.-Abs. 435.

Reihenfolge der Intensitäten: I, IV, II, III.

Zinkkomplexsalz: Die Darstellung erfolgt analog der des Kupferkomplexsalzes. Durch Extraktion mit Aceton-Methanol konnte ebenfalls nur ein amorphes Pulver erhalten werden. Ausbeute: 80 Proc. Schmelzpunkt 193°.

4,010 mg Subst. (bei 65° i. Hochv. getr.): 9,620 mg CO_2, 2,230 mg H_2O, 0,542 mg ZnO. — 2,389 mg Subst.: 0,222 ccm N_2 (17°, 721 mm).

$C_{33}H_{36}O_3N_4Zn$	Ber.	C	65,83	H	6,03	N	9,31	Zn 10,86
(602,03)	Gef.	,,	65,43	,,	6,22	,,	9,20	,, 10,50.

Der Drehwert konnte infolge der nur wenig durchsichtigen Acetonlösung nicht genau bestimmt werden. Jedenfalls ist die Rechtsdrehung sichergestellt.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{649{,}0—610{,}8}_{628{,}9}$; II. $\underbrace{582}_{\text{(verw.)}}$; III. 533,2; IV. $\underbrace{505{,}2—491{,}9}_{498{,}6}$; End.-Abs. 440.

Reihenfolge der Intensitäten: I, IV, III, II.

Kondensation von Purpurin 3-methylester mit Nitromethan zu γ-Nitrovinyl-pyrrochlorin-methylester (II).

200 mg Purpurin 3-ester werden in 50 ccm Pyridin gelöst, 5 ccm Nitromethan und 2 ccm Äthylamin hinzugegeben und

1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wird in 3 Liter Äther gegeben und das Pyridin mit sehr verdünnter Salzsäure herausgewaschen. Mit 5-proc. Salzsäure entzieht man in geringer Menge γ-Formyl-pyrroporphyrin. Das Kondensationsprodukt wird mit 12-proc. Salzsäure in frischen Äther fraktioniert. Im Restäther verbleibt nur wenig Ausgangsmaterial. Die ätherische Lösung wird wie üblich aufgearbeitet. Mit Aceton-Methanol wurde zur Analyse mehrmals aus der Hülse extrahiert. Der Körper krystallisiert in Blättchen vom Schmelzp. 197°. Ausbeute fast 80 Proc.

4,010 mg Subst. (bei 65° i. Hochv. getr.): 10,405 mg CO_2, 2,018 mg H_2O. — 3,420 mg Subst.: 0,386 ccm N_2 (21°, 707 mm). — 4,632 mg Subst.: 1,924 mg AgJ.

$C_{34}H_{37}O_4N_5$ (579,68)	Ber.	C 70,44	H 6,43	N 12,08	OCH_3	5,39
	Gef.	„ 70,66	„ 6,70	„ 11,85	„	5,49.

Der Drehwert konnte infolge der geringen Durchsichtigkeit der Acetonlösung nicht gemessen werden.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 708,5—641,7; II. 600,5; III. 547,5—538,3; IV. 412,3—482,2;
675,1 (verw.) 542,9 497,2

End.-Abs. 441.

Reihenfolge der Intensitäten: I, IV, III, II.

Kondensation von Meso-purpurin 3-methylester mit Cyanessigsäureäthylester zu Meso-pyrrochlorin-γ-(α'-cyanacrylsäure)-methyläthylester.

200 mg Meso-purpurin 3-methylester werden in 50 ccm Pyridin gelöst und mit 3 ccm Cyanessigester und 2 ccm Äthylamin versetzt. Nach $^1/_2$-stündigem Erwärmen gießt man die dunkelbraune Lösung in 3 Liter Äther und wäscht mit sehr verdünnter Salzsäure das Pyridin heraus. Mit 5-proc. Salzsäure wird nur wenig Porphyrin entzogen. Man fraktioniert dann mit 12-proc. Salzsäure und treibt in frischen Äther. Das Produkt krystallisiert in dreieckigen Blättchen. Ausbeute rund 75 Proc. Schmelzp. 226°.

3,605 mg Subst. (bei 75° i. Hochv. getr.): 10,375 mg CO_2, 2,343 mg H_2O. — 3,442 mg Subst.: 0,359 ccm N_2 (19°, 714 mm). — 3,914 mg Subst.: 3,540 mg AgJ.

$C_{38}H_{43}O_4N_5$ (633,75)	Ber.	C 72,01	H 6,84	N 11,11	OCH_3 12,00
	Gef.	„ 71,72	„ 6,53	„ 11,45	„ 11,88.

Der Drehwert konnte wegen der geringen Durchsichtigkeit der Acetonlösung nicht gemessen werden.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 664,6—643,1; II. 595,4; III. 547; IV. 518,1—458,2; End.-Abs. 435.
653,9 (verw.) 488,2

Reihenfolge der Intensitäten: I, IV, III, II.

Der Körper reagiert mit Diazoessigester.

Spektrum des D.E.E.-Körpers in Pyridin-Äther:

I. 664,2—640,0; I. 596,0; III. 547,8; IV. 508,5—483,7; End.-Abs. 462.
652,1 (sehr schwach) 496,1

Reihenfolge der Intensitäten: I, IV, II, III.

Spektrum des aus Purpurin 3 hergestellten Kondensationsproduktes (vgl. auch S. 70) nach erfolgter Reaktion in Pyridin-Äther:

I. 701,3—666,0; II. 541,5; III. 509,2—497,3; End.-Abs. 455.
683,7 503,3

Reihenfolge der Intensitäten: I, III, II.

Nach mehrtägigem Stehen der ätherischen Lösung zeigt das Spektrum völlig zerstörtes Material an. Die bräunliche Ätherfarbe schlägt nach Blau um.

Oxydation von Purpurin 3-methylester zu 7,8-Dioxypurpurin 3-methylester (VI).

200 mg Purpurin 3-ester werden in wenig Pyridin gelöst und mit 80 ccm Methanol und 50 ccm Dioxan versetzt. Schließlich gibt man noch aus 1 g Silbernitrat hergestelltes, methanolfeuchtes Silberoxyd hinzu. Auf der Schüttelmaschine wird 96 Stunden geschüttelt. Die überschüssigen Silberionen werden mit konz. Salzsäure ausgefällt und das Silberchlorid auf der Nutsche abgesaugt. Man treibt dann portionsweise mit viel Wasser in Äther. Das in geringer Menge vorhandene, nicht

umgesetzte Ausgangsmaterial wird mit 14-proc. Salzsäure entfernt und die Dioxyverbindung mit 16-proc. Salzsäure fraktioniert und in frischen Äther getrieben. Ausbeute 120 mg. Schmelzp. 196°.

4,055 mg Subst. (bei 75° i. Hochv. getr.): 10,375 mg CO_2, 2,343 mg H_2O. — 3,962 mg Subst.: 0,360 ccm N_2 (18°, 713 mm). — 4,750 mg Subst.: 2,011 mg AgJ.

$C_{33}H_{36}O_4N_4$ (568,65) Ber. C 69,69 H 6,38 N 9,85 OCH_3 5,46
Gef. „ 69,78 „ 6,46 „ 10,00 „ 5,81.

$c = 11{,}29$ mg/100 ccm Aceton; $\Delta_a^{weiß} = +0{,}17$; $\alpha_{20}^{weiß} = +1500$.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 709,2—653,4; II. 623,3; III. 540,8—530,6; IV. 510,6—493,2;
681,3 535,7 501,9

End.-Abs. 445.

Reihenfolge der Intensitäten: I, IV, III, II.

Die Oximprobe ist positiv, während Benzoylierung nicht zu beobachten war.

Oxydation von Purpurin 3-methylester zum 2-Desvinyl-2-carbonsäure-purpurin 3-dimethylester (V).

250 mg fein gepulvertes Kaliumpermanganat werden in 50 ccm Pyridin 2 Stunden geschüttelt; dann gibt man 200 mg Purpurin 3-ester hinzu und schüttelt nochmals 2 Stunden. Nun wird in 3 Liter Äther gegeben, mit Salzsäure und viel Wasser Pyridin und überschüssiges Kaliumpermanganat entfernt. Die freie Carbonsäure treibt man dann mit sehr verdünntem Alkali in frischen Äther. Nach dem Verestern mit Diazomethan wird einmal mit sehr verdünntem Ammoniak und anschließend mit 9-proc. Salzsäure ausgezogen. Das Produkt wird wie üblich aufgearbeitet. Zur Analyse wurde mehrmals aus der Hülse mit Aceton-Methanol extrahiert. Es krystallisiert in sechseckigen Tafeln. Ausbeute 65 Proc. Schmelzp. 181°.

3,704 mg Subst. (bei 70° i. Hochv. getr.): 9,315 mg CO_2, 2,067 mg H_2O. — 2,576 mg Subst.: 0,222 ccm N_2 (18°, 722 mm). — 3,762 mg Subst.: 3,221 mg AgJ.

$C_{33}H_{36}O_5N_4$ (568.65) Ber. C 69,69 H 6,38 N 9,85 OCH_3 10,89
Gef. „ 70,18 „ 6,26 „ 9,60 „ 10,99.

$c = 8{,}83$ mg/100 ccm Aceton; $\Delta_a^{weiß} = +0{,}11$; $\alpha_{20}^{weiß} = +1250$.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 713,2—667,2; II. 630,0; III. 542,1—533,2; IV. 519,4—497,3;
690,2 537,7 508,4

End.-Abs. 441.

Reihenfolge der Intensitäten: I, IV, III, II.

Umsetzung von unverestertem Purpurin 3 mit Äthylmagnesiumbromid zu γ-(γ'-propanol)-pyrrochlorin-methylester.

200 mg unverestertes Purpurin 3 werden durch Extraktion in 30 ccm absolutem Äther gelöst. Diese Lösung läßt man in raschem Strome zu einem Grignard zufließen, der aus 400 mg Magnesiumspänen, 30 ccm absolutem Äther und 3 g Äthylbromid in absolutem Äther hergestellt wurde. Nachdem die stürmische Reaktion nachgelassen hat, kocht man noch 2 Stunden und gibt dann in 3 Liter Äther. Das gebildete Phyllin wird mit 16-proc. Salzsäure versetzt und die salzsaure Fraktion in frischen Äther getrieben. Mit sehr verdünnter Natronlauge entzieht man das alkalilösliche Produkt (a), treibt in frischen Äther und verestert mit Diazomethan. Nach Chromatographieren über Aluminiumoxyd krystallisiert das sekundäre Carbinol in Nadeln vom Schmelzp. 211°. Extraktionszahl 10. Ausbeute: 50 Proc.

5,280 mg Subst. (bei 65° i. Hochv. getr.): 14,388 mg CO_2, 3,489 mg H_2O. — 5,283 mg Subst.: 0,584 ccm N_2 (18°, 714 mm). — 3,525 mg Subst.: 0,318 ccm $^n/_{50}$-KSCN.

$C_{35}H_{42}O_3N_4$ (566,71)	Ber.	C 74,17	H 7,47	N 9,88	OCH_3 5,48
	Gef.	„ 74,32	„ 7,41	„ 9,31	„ 5,69

Drehwerte:

Ohne Filter:	Rotfilter:	Grünfilter:
$c = 27{,}96$ mg pro 100 ccm Aceton	$c = 16{,}10$ mg pro 100 ccm Aceton	$c = 8{,}05$ mg pro 100 ccm Aceton
$\Delta\alpha_1 = -0{,}11$	$\Delta\alpha_1 = -0{,}04$	$\Delta\alpha_3 = +0{,}10$
$\alpha_{1(20)} = -374$	$\alpha_{2(20)} = -280$	$\alpha_{3(20)} = +1240$

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 677,9—649,2; II. 602,1; III. 523,3; IV. 511,8—489,6; End.-
663,6 500,7

Abs. 437.

Reihenfolge der Intensitäten: I, IV, III, II.

Die Benzoylchloridprobe ist positiv. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht Pyrrochlorin.

Im Restäther verbleibt etwa zur Hälfte ein Chlorin (b), das spektroskopisch identisch ist mit Produkt (a). Es krystallisiert in Prismen vom Schmelzp. 189°.

3,744 mg Subst. (bei 65° i. Hochv. getr.): 10,142 mg CO_2, 2,734 mg H_2O bzw. 3,530 mg Subst.: 9,539 mg CO_2, 2,734 mg H_2O. — 4,090 mg Subst.: 0,308 ccm N_2 (22°, 715 mm).

Gef.	C 73,88	H 8,17	N 8,20
bzw.	„ 73,70	„ 7,57.	

Drehwert:

$c = 1{,}409$ mg/100 ccm Aceton; $\Delta_a^{weiß} = +0{,}15$; $\Delta_{20}^{weiß} = +1060$.

Mit Benzoylchlorid tritt ebenfalls Reaktion ein, und beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bildet sich ebenfalls wieder Pyrrochlorin. Die Konstitution konnte nicht aufgeklärt werden. Methoxyl wurde jedenfalls nicht gefunden, so daß vermutlich Reaktion an der freien Carboxylgruppe stattgefunden hat. Die Analyse stimmte aber auf das berechnete tertiäre Carbinol nicht.

$C_{35}H_{50}O_2N_4$ (585,11) Ber. C 78,01 H 8,61 N 9,64.

Versuche zur Gewinnung von γ-(β'-Äthanol)-pyrrochlorin-methylester.

Die Reaktion vollzieht sich unter denselben Bedingungen wie beim γ-(γ'-Propanol)-pyrrochlorin. Allerdings ist hier bei der 1-stündigen Reaktionsdauer bereits alles Purpurin 3 zu einem alkaliunlöslichen Chlorin umgesetzt. Die Reaktion muß deshalb bereits nach 5 Minuten unterbrochen werden. Das alkalilösliche (a) und alkaliunlösliche (b) Produkt haben sich dann ungefähr zu je 50 Proc. gebildet. Das alkalilösliche Produkt (a) krystallisiert nach Verestern mit Diazomethan in Nadeln vom Schmelzp. 195°. Aus Materialmangel unterblieb die Analyse. Das alkaliunlösliche Produkt (b) wurde amorph erhalten und schmolz bei 176°.

Das sekundäre Carbinol (a) wurde mit Phosphorpentoxyd und Sand auf dem siedenden Wasserbad verrieben. Es tritt dabei keine spektrale Änderung auf. Auch beim Erhitzen bis auf 220° i. Hochv. konnte keine Wasserabspaltung oder Ringbildung, wie sie in der roten Reihe beobachtet worden war[1]), festgestellt werden.

[1]) H. Fischer u. J. Mittermair, A. 548, 155 (1941).

Über die Bildung von Dihydroflavonol, Flavonol und Synthesen einiger Chalkon-Flavanon-Flavonol-glucoside.

Chemie und Biochemie der Pflanzenstoffe. IX. Mitteilung*);

von *Ludwig Reichel und Juliane Steudel.*

[Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingelaufen am 14. Juli 1942.)

J. Algar und J. P. Flynn[1]) haben 1934 eine neue Methode zum Aufbau des *Flavonols* gefunden, indem sie auf o-Oxy-chalkon alkalisches Hydroperoxyd in der Wärme einwirken ließen. Den Reaktionsverlauf versuchen diese Forscher so zu deuten, daß intermediär ein Äthylenperoxyd oder Glykol entstehen soll, das dann durch Cyclisierung in das Flavonol übergeht. Das Chalkon selbst reagiert nach E. Weitz und A. Scheffer[2]) mit alkalischem Hydroperoxyd unter Bildung der Ketoxido-verbindung. T. Oyamada[3]) hat 1935 aus o-Oxy-chalkon und Flavanon mit Hydroperoxyd bei Gegenwart von 16-proc. Natronlauge unter Eiskühlung ebenfalls Flavonol erhalten. Er nimmt an, daß die Flavonolbildung nicht über die Zwischenstufe eines Ketoxyds verläuft, sondern, daß das o-Oxy-chalkon zunächst zum Flavanon isomerisiert und dann zum Flavonol oxydiert wird. Gleichzeitig und unabhängig ließen M. Murakami und T. Irie[4]) alkalisches Hydroperoxyd auf o-Oxy-chalkon bei Raumtemperatur wirken. Sie erhielten dabei nicht das erwartete Ketoxyd, sondern als Hauptprodukt

---

*) VIII. Mitteilung: A. **550**, 152 (1942).

[1]) Proc. Roy. Irish Acad. B **42**, 1 (1934).

[2]) B. **54**, 2327 (1921).

[3]) Bull. chem. Soc. Japan **10**, 182 (1935).

[4]) Proc. Imp. Acad. Tokyo **11**, 229 (1935).

Dihydroflavonol und daneben Flavonol. Die Flavonolbildung erklären sie so, daß das Dihydroflavonol durch alkalisches Hydroperoxyd dehydriert wird. Vom Flavanon ausgehend haben sie als einziges Reaktionsprodukt nur Flavonol erhalten und schließen daraus, daß Flavanon direkt oxydiert wird.

In der Natur hat T. Oyamada[1]) die erste Dihydroflavonol-Verbindung im *Fustin* (Dihydrofisetin) aufgefunden.

Da die Bildungsweise des Dihydroflavonols und Flavonols aus o-Oxychalkon und Flavanon mit alkalischem Hydroperoxyd ganz allgemeine Bedeutung hat, haben wir zunächst die Reaktionsbedingungen genauer ermittelt. Die Versuche haben ergeben, daß ausschließlich Flavonol entsteht, wenn man o-Oxy-chalkon oder Flavanon durch Erwärmen in Methanol bei Gegenwart von Hydroperoxyd und Alkali löst und die Lösung 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen läßt. Dabei werden die besten Ausbeuten an Flavonol etwa 50 Proc. sowohl mit o-Oxy-chalkon, wie auch mit Flavanon bei Verwendung von 1 Mol Natronlauge und 5 Mol Hydroperoxyd erhalten.

Vor einiger Zeit wurde dargelegt[2]), daß o-Oxy-chalkon und Flavanon gegenseitig umgelagert werden. Flavanon wird um so rascher zu Chalkon aufgespalten, je größer die OH'-Konzentration ist. Chalkon dagegen um so rascher zu Flavanon isomerisiert, je geringer die OH'-Konzentration ist.

o-Oxy-chalkon wird unter den von uns gewählten Bedingungen mit $^1/_8$ Mol Natronlauge quantitativ in Flavanon umgewandelt. Mit 1 Mol Natronlauge bleibt Chalkon unverändert, während Flavanon quantitativ in Chalkon übergeht. Für die Flavonolbildung ergibt sich daraus, daß eine direkte Oxydation des Flavanons, wie sie Oyamada[3]), ferner Murakami und Irie[4]) in Betracht gezogen haben, nicht stattfindet, sondern, daß das Hydroperoxyd ausschließlich mit dem o-Oxy-chalkon in Reaktion tritt.

---

[1]) A. 538, 55 (1938).
[2]) VI. Mitteilung: B 74, 1802 (1941).
[3]) a. a. O.
[4]) a. a. O.

Wirkt alkalisches Hydroperoxyd auf die methylalkoholische Suspension von o-Oxy-chalkon 3 Stunden bei Raumtemperatur ein, so kommt es zur Bildung von Dihydroflavonol. Treten mit dem Chalkon $^1/_{16}$ Mol Natronlauge und 5 Mol Hydroperoxyd in Reaktion, so ist die Ausbeute an Dihydroflavonol gering. In guter Ausbeute, zu etwa 50 Proc., wird dagegen das Dihydroflavonol mit $^1/_2$ Mol Natronlauge erhalten. Bei Verwendung von 1 Mol Natronlauge entsteht sehr wenig Dihydroflavonol (8 Proc.), daneben kommt es zur Bildung von Flavonol (11 Proc.).

Dihydroflavonol wird durch alkalisches Hydroperoxyd zu Flavonol dehydriert. Aus Dihydroflavonol werden z. B. mit 5 Mol Hydroperoxyd und 1 Mol Natronlauge nach 24 Stunden bei Raumtemperatur etwa 50 Proc. Flavonol gebildet. Dihydroflavonol wird ferner im alkalischen Medium durch molekularen Sauerstoff in Flavonol übergeführt. Im Dihydroflavonol liegt ein neues autoxydables System vor. Das bei der dehydrierenden Autoxydation gebildete Hydroperoxyd wurde mit Katalase nachgewiesen.

Aus diesen Reaktionen geht hervor, daß das Dihydroflavonol eine Zwischenstufe bei der Flavonolsynthese ist.

Wir haben weiter untersucht, ob man auch vom Flavanon ausgehend zum Dihydroflavonol kommen kann. Arbeitet man mit Flavanon unter denselben Reaktionsbedingungen wie mit Chalkon, so ergibt sich folgendes:

In Ansätzen mit $^1/_4$ Mol Natronlauge gehen 93 Proc. unverändertes Flavanon wieder hervor, daneben tritt Flavonol in Spuren auf. Bei Verwendung von 2 Mol Natronlauge werden 75 Proc. Flavanon und 19 Proc. Flavonol erhalten. Dihydroflavonol lieferte uns dagegen kein Versuch. Dieses wird also während der Reaktion weiter zu Flavonol dehydriert.

Ein Kontrollversuch hat ergeben, daß Flavanon mit 2 Mol Natronlauge unter ganz entsprechenden Reaktionsbedingungen zu 46,2 Proc. in o-Oxy-chalkon umgewandelt wird. Die Synthese des Flavonols führt auch hier über das o-Oxy-chalkon.

Schließlich haben wir den Reaktionsverlauf in $^{m}/_{100}$-methylalkoholischer o-Oxy-chalkon- bzw. Flavanonlösung studiert.

Unter diesen Konzentrationsverhältnissen entsteht aus o-Oxy-chalkon mit $^{1}/_{8}$ Mol Natronlauge und 1 Mol Hydroperoxyd innerhalb von 18 Tagen bei Raumtemperatur 67,9 Proc. Flavanon. Zur Bildung von Dihydroflavonol kommt es unter denselben Bedingungen erst mit 10 Mol Hydroperoxyd, dabei resultieren 13,4 Proc., neben 69,6 Proc. Flavanon. Das erklärt sich so, daß sich aus Chalkon Flavanon rascher bildet als Dihydroflavonol. Durch die Konzentrationsverminderung an Chalkon kann Dihydroflavonolbildung nur durch Erhöhung der Konzentration an Hydroperoxyd erreicht werden.

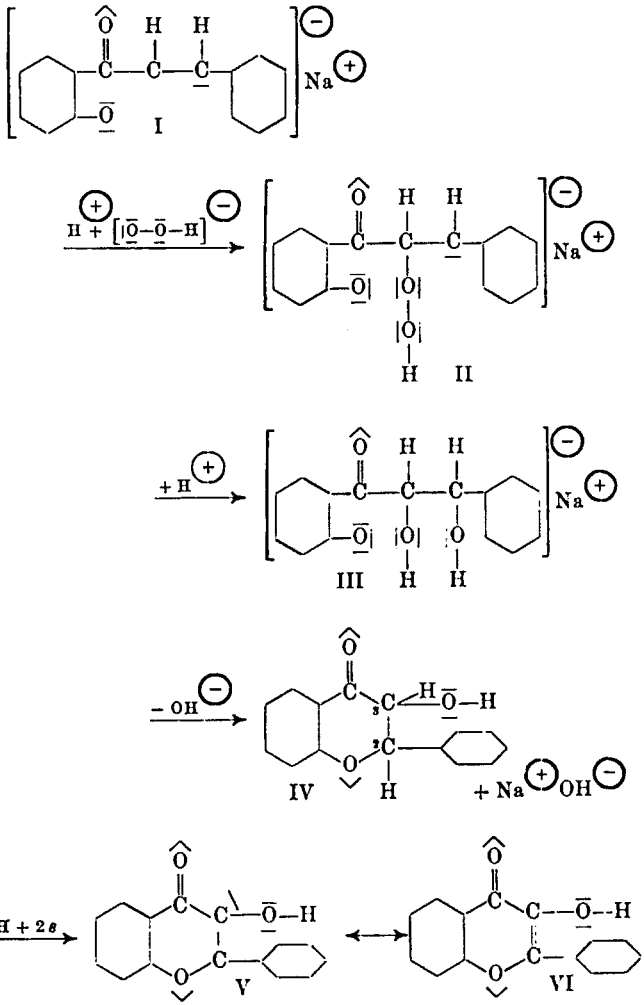
Mit steigender OH'-Konzentration wird o-Oxy-chalkon langsamer zu Flavanon isomerisiert, bis es schließlich ganz unverändert bleibt. Die Reaktion mit $^{1}/_{2}$ Mol Natronlauge führt bereits mit 1 Mol Hydroperoxyd zu 29 Proc. Flavonol. Mit 1 Mol Natronlauge steigt die Ausbeute nur noch wenig an. Dihydroflavonol kann nicht gefaßt werden, da es weiter zu Flavonol dehydriert wird.

Aus Flavanon wurde mit $^{1}/_{8}$ Mol Natronlauge und 10 Mol Hydroperoxyd unverändertes Flavanon zurück erhalten. Flavanon wird unter diesen Reaktionsbedingungen noch nicht zu Chalkon umgebaut. Die Versuche mit 1 Mol Natronlauge und 2 Mol Hydroperoxyd ergaben 20 Proc. Flavonol. Auch hier wird die Zwischenstufe weiter zu Flavonol dehydriert.

Folgende Formelbilder (S. 87) sollen die wahrscheinlichen Reaktionsabläufe der Flavonolbildung veranschaulichen.

In die Oktettlücke des mesomeren Anions des o-Oxychalkons (I) lagert sich Hydroperoxyd-Ion ein, und es bildet sich das Anion des o-Oxychalkon-hydroperoxyds (II). Aus diesen geht durch innermolekulare kationotrope Wanderung der Hydroxylgruppe und Aufnahme eines Protons das Anion des o-Oxy-benzoyl-phenyl-glykols (III) hervor, das weiter durch Abspaltung von Hydroxyl-Ion in das Dihydroflavonol (Flavanonol) übergeht. Bei Gegenwart geeigneter Acceptoren, wie Hydroperoxyd oder molekularer Sauerstoff, wird aus dem

Dihydroflavonol Wasserstoff am C_2-Atom als H-Anion (mit Elektronenpaar) und Wasserstoff am C_3-Atom als Proton abgelöst, und es entsteht, indem das am C_3-Atom freiwerdende Elektronenpaar die Doppelbindung zurückbildet, das Flavonol (VI). Der abgelöste Wasserstoff reagiert in bekannter Weise.



Algar und Flynn[1]), ferner Oyamada[2]) haben aus Methoxyderivaten des o-Oxy-chalkons bei der Einwirkung von alkalischem Hydroperoxyd Methoxy-flavonole erhalten. Dieses Verfahren haben wir weiter auf Chalkon-glucoside übertragen, um zu Flavonolglucosiden zu gelangen.

G. Bargellini[3]) hat durch Kondensation einerseits von Salicylaldehyd-glucosid (Helicin), Vanillin-glucosid mit aromatischen Oxyketonen, andererseits von aromatischen Aldehyden mit p-Oxy-acetophenonglucosid (Picein) in wäßrig alkoholischer 40-proc. Natronlauge oder Piperidin einige Chalkon-glucoside dargestellt.

Ein weiteres Chalkon-glucosid, das Naringenin-glucosid, haben vor kurzem G. Zemplén und R. Bognár[4]) aus dem Tetracetyl-phloracetophenon-glucosid mit p-Oxy-benzaldehyd in wäßrig alkoholischer 60-proc. Kalilauge gewonnen. Das freie Phloracetophenon-glucosid wurde von uns zur Darstellung von Flavanon-glucosiden[5]) herangezogen, worüber in anderem Zusammenhang berichtet wird. Hier sollen einige Kondensationen mit dem Resacetophenon-glucosid behandelt werden.

Bereits 1937 wurde mit K. Müller[6]) aus Resacetophenon durch Umsatz mit Acetobromglucose in alkalisch acetonischer Lösung das Tetracetylresacetophenon-glucosid synthetisiert. Aus dieser Verbindung wurde 1939 mit R. Schickle das freie Glucosid durch Verseifung mit Barytlauge dargestellt. Die damaligen Verfahren wurden nun weiter verbessert und die Verseifung mit Natriummethylat vollzogen. Dabei wurde aber nicht nach G. Zemplén[7]) mit vorher bereiteter Natriummethylatlösung gearbeitet, sondern Natriummethylat erst während des Verseifungsprozesses durch Eintragen von Natrium ($^1/_2$ Mol) in die warme absolute methylalkoholische Lösung der Tetracetylverbindung erzeugt. Auf diese Weise haben wir

---

[1]) a. a. O.
[2]) a. a. O.
[3]) G. 44, II, 520 (1914); Atti R. Acad. dei Lincei (6) 2, 35 (1925).
[4]) B. 75, 645 (1942).
[5]) A. 550, 149 (1942).
[6]) Diss. K. Müller, T. H. Karlsruhe 1938.
[7]) B. 56, 1705 (1923); 59, 1258 (1926); 62, 1613 (1929).

schon verschiedene Tetracetylverbindungen vorteilhaft verseift.

Nach dem Silberoxyd-Chinolinverfahren hat kürzlich F. Mauthner[1]) ebenfalls das Tetracetyl-resacetophenon-glucosid dargestellt und daraus durch Verseifung mit Barytlauge das freie Glucosid gewonnen. Unsere Schmelzpunkte stimmen mit diesen von Mauthner überein. Durch Kondensation[2]) von Resacetophenon-glucosid-(4) mit Benzaldehyd erhielten wir in Gegenwart von Alkohol und 8-proc. Natronlauge in guter Ausbeute das [2',4'-Dioxy-chalkon]-β-d-glucosid-(4'). Die Hydrolyse mit 2 n-Schwefelsäure ergibt Glucose und 2',4'-Dioxychalkon.

Aus dem Chalkon-glucosid ging mit alkalischem Hydroperoxyd das [3,7-Dioxy-flavon]-β-d-glucosid-(7) hervor. Die Säurehydrolyse liefert Glucose und das 7-Oxy-flavonol.

Das [2',4'-Dioxy-chalkon]-β-d-glucosid-(4') geht in alkoholischer Lösung unter dem Einfluß von wenig Natronlauge in das [7-Oxy-flavanon]-β-d-glucosid-(7) über.

Das [7-Oxy-flavanon]-β-d-glucosid-(7) wurde ferner durch direkte Synthese aus den Komponenten in alkoholisch-alkalischem Medium erhalten. Durch 8-proc. Natronlauge wird das Flavanon-glucosid in das Chalkon-glucosid umgewandelt.

Die Kondensation von Resacetophenon-glucosid-(4) mit Isovanillin führt zum [3,2',4'-Trioxy-4-methoxy-chalkon]-β-d-glucosid-(4'). Mit Hydroperoxyd und 16-proc. wäßriger Natronlauge entsteht das [3,7,3'-Trioxy-4'-methoxy-flavon]-β-d-glucosid-(7). Das Chalkon-glucosid wurde ferner in alkoholischer Lösung mit verdünnter Natronlauge in das [7,3'-Dioxy-4'-methoxy-flavanon]-β-d-glucosid-(7) [4'-Methylbutinglucosid-(7)] übergeführt.

Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Dem Reichsforschungsrat und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für zur Verfügung gestellte Mittel herzlich.

Frau S. Wirth, die bei der Darstellung von Präparaten gute Hilfe geleistet hat, sei auch an dieser Stelle gedankt.

---

[1]) J. pr. N. F. 160, 33 (1942). [2]) Soc. 1937, 1737.

Beschreibung der Versuche.

Flavonolbildung.

Einfluß der Alkalikonzentration: 0,56 g Oxy-chalkon bzw. Flavanon werden in 7 ccm Methanol, 1,5 ccm Perhydrol und wechselnden Mengen Natronlauge durch kurzes Erwärmen gelöst. Die Lösungen werden nach 24-stündigem Stehen bei Raumtemperatur mit 2 n-Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wird durch Erwärmen am Wasserbad mit der erforderlichen Menge Methanol zur Lösung gebracht und die Lösung mit Tierkohle geklärt. Beim Erkalten krystallisiert das Flavonol aus und stellt *farblose* Nadeln vom Schmelzp. 169° dar (v. Kostanecki und Szabranski[1]) schwach gelbe Nadeln vom Schmelzp. 169—170°; Algar und Flynn, a. a. O.: schwach gelbe Nadeln vom Schmelzp. 171—172°). Die Mutterlaugen wurden stets aufgearbeitet und die zweite Krystallisation zur Hauptmenge gefügt.

Tabelle I.

NaOH/ccm	2 n/0,33	2 n/0,65	2 n/1,3	8 n/2,5
Flavonol-Proc (Chalkon)	6,72	23,53	47,06	38,66
Flavonol-Proc. (Flavanon)	10,1	25,38	47,06	43,69

Einfluß der Hydroperoxydkonzentration: Ansätze nach I. mit 1,3 ccm 2 n-Natronlauge und wechselnden Mengen Perhydrol. Aufarbeitung nach I.

Tabelle II.

Perhydrol/ccm	0,3	0,6	0,9	1,5
Flavonol-Proc. (Chalkon)	16,81	45,38	47,06	—
Flavonol-Proc. (Flavanon)	25,38	33,61	47,06	47,06

Dihydroflavonolbildung.

Einfluß der Alkalikonzentration: Zu 2,25 g o-Oxy-chalkon werden 20 ccm Methanol, 6 ccm Perhydrol und wechselnde Mengen von 2 n-Natronlauge gegeben. Nach 3-stündigem Stehen wird das Gemenge bei den Versuchen 1.—4. angesäuert, scharf abgesaugt und mit viel Äther gewaschen. Der Rückstand, welcher aus Dihydroflavonol besteht, wird aus Methanol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 176—178°. Die aus der Mutterlauge gewonnene zweite Krystallisation wird zur

[1]) B. 37, 2819 (1904).

Hauptmenge gefügt. Bei Versuch 5 wird das Gemenge sofort abgesaugt, der Rückstand wiederholt aus Methanol umgelöst. Farblose Nadeln von Dihydroflavonol, die bei 176—178° schmelzen.

Das Filtrat wird auf dem Wasserbad zur Zerlegung des Natriumsalzes des Flavonols mit Salzsäure erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Flavonol aus. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 169°.

Tabelle III.

Versuch Nr.	1	2	3	4	5
ccm 2 n/NaOH	0,33	0,63	1,26	2,5	5,0
Dihydroflavonol-Proc.	5,0	25,0	40,83	48,75	7,92
Flavonol-Proc.					11,34

Dehydrierung von Dihydroflavonol mit Hydroperoxyd.

0,6 g Dihydroflavonol werden in 7 ccm Methanol, 1,5 ccm Perhydrol und wechselnden Mengen Natronlauge in der Wärme gelöst. Die Lösung bleibt bei Raumtemperatur 24 Stunden stehen und wird sodann angesäuert. Der Niederschlag wird durch Erwärmen mit der erforderlichen Menge Methanol zur Lösung gebracht. Beim Erkalten krystallisiert das Flavonol aus. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 169°.

Tabelle IV.

NaOH/ccm	2 n/0,65	2 n/1,3	2 n/2,5	8 n/2,5
Flavonol-Proc.	25,2	45,4	52,9	53,8

Autoxydation des Dihydroflavonols.

Die Lösung von 0,6 g Dihydroflavonol in 7 ccm Methanol und verschiedenen Mengen Natronlauge befindet sich in einem Saugröhrchen, durch das 3 Stunden lang ein nicht zu lebhafter Luftstrom gesaugt wird. Der durch Verdunsten entstandene Verlust an Methanol wird ständig ergänzt. Nach dem Ansäuern Aufarbeitung wie angegeben. Mutterlaugen werden aufgearbeitet. Flavonol vom Schmelzp. 169°.

In gesonderten Ansätzen wird das gebildete Hydroperoxyd durch Katalase nachgewiesen.

Tabelle V.

NaOH/ccm	2 n/0,65	2 n/1,3	2 n/2,5	8 n/2,5
Flavonol-Proc.	35,46	53,8	62,18	35,3

Versuche zur Bildung von Dihydroflavonol aus Flavanon.

Ansätze wie auf S. 90/91. Nach dem Ansäuern wird das Gemisch abgesaugt und zur Abtrennung des Flavanons mit Äther gewaschen. Der Rückstand wird durch Umkrystallisieren aus Methanol gereinigt. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 168°. Mutterlaugen werden aufgearbeitet. Flavanon vom Schmelzp. 73—75° wird nach Verdampfen des Äthers erhalten.

Tabelle VI.

2 n-NaOH ccm	1,26	2,5	5,0	10,0
Flavanon-Proc.	93,0	93,0	65,3	64,4
Flavonol-Proc.	Spuren	Spuren	15,12	19,14

Dihydroflavonol- und Flavonolbildung in $^{m}/_{100}$ Versuchsansätzen.

Ansätze mit je 0,56 g o-Oxy-chalkon (1—6) und Flavanon (7—11) in 250 ccm Methanol mit verschiedenen Mengen Natronlauge und Perhydrol bei Raumtemperatur. Aufarbeitung der Ansätze außer 2 und 8 durch Ansäuern, Abdampfen des Methanols i. V. usw.

Tabelle VII.

Nr.	NaOH ccm	Perhydrol ccm	Flavanon Proc.	Dihydro-flavonol Proc.	Flavonol Proc.	Zeit Tage
1	$^{1}/_{4}$ n 1,0	0,3	67,9	—	—	18
2	$^{1}/_{4}$ n 1,0	3,0	69,6	13,4	—	18
3	2 n 0,65	0,3	—	—	28,6	5
4	2 n 0,65	0,6	—	—	30,3	19
5	2 n 1,3	0,3	—	—	30,3	19
6	2 n 1,3	0,6	—	—	33,6	12
7	$^{1}/_{4}$ n 1,0	0,3	78,6	—	—	11
8	$^{1}/_{4}$ n 1,0	3,0	76,7	—	—	11
9	2 n 0,65	0,3	—	—	5,0	18
10	2 n 0,65	0,6	—	—	4,2	18
11	2 n 1,3	0,6	—	—	20,2	18

2. 5 Ansätze. Ansäuern und je Ansatz in 400 ccm Wasser eingießen. Gesamtprodukt wird aus Methanol umkrystallisiert. Das ausgeschiedene Dihydroflavonol wird nochmals aus Methanol umgelöst. Farblose Nadeln

vom Schmelzp. 176°. Mutterlauge wird abgedampft und der Rückstand zuerst mit der 3-fachen Menge Äther, dann mit der 2-fachen Menge Äther behandelt. Das ungelöste Produkt, welches aus Dihydroflavonol besteht, wird aus Methanol umkrystallisiert und zur Hauptmenge gefügt. Beim Verjagen des Äthers hinterbleibt Flavanon, das aus Methanol umgelöst wird. Schmelzp. 76°.

8. Der angesäuerte Ansatz wird mit 400 ccm Wasser versetzt und der Niederschlag aus Methanol umkrystallisiert. Flavanon vom Schmelzp. 76°. Mutterlauge nur Zersetzungsprodukte.

Tetracetyl-resacetophenon-glucosid-(4).

Die Lösung von 106 g Resacetophenon[1]) und 287 g α-Acetobromglucose[2]) in 1370 ccm Aceton wird in einer Stöpselflasche mit 280 ccm 10-proc. Natronlauge versetzt und die Mischung gut durchgeschüttelt. Nach 4-tägigem Stehen wird die Reaktionsflüssigkeit in 10 Liter Wasser eingegossen und das Rohprodukt aus 96-proc. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 100 g (30 Proc. d. Th.). Farblose Nadeln vom Schmelzp. 130 bis 131°.

4,232 mg Subst.: 8,68 mg CO_2, 2,03 mg H_2O.

$C_{22}H_{26}O_{12}$ (482,32) Ber. C 54,68 H 5,39 Gef. C 54,76 H 5,25.

$[\alpha]_D^{20} = -0{,}17 \times 100/2 \times 0{,}2863 = -29{,}7°$ (Aceton).

Resacetophenon-glucosid-(4).

In die warme Lösung von 80 g Tetracetylverbindung in 160 ccm absolutem Methanol werden in kleinen Anteilen 1,95 g Natrium eingetragen. Sobald das gesamte Natrium umgesetzt ist, wird mit 30-proc. Essigsäure angesäuert. Das freie Glucosid krystallisiert sofort rein aus. Farblose Blättchen vom Schmelzp. 198—200°. Ausbeute 48 g (92 Proc. d. Th.). Aus Wasser krystallisiert die Verbindung in Form farbloser prismatischer Nadeln.

3,033 mg Subst.: 5,960 mg CO_2, 1,545 mg H_2O.

$C_{14}H_{18}O_8$ (314,21) Ber. C 53,6 H 5,70 Gef. C 53,59 H 5,70.

$[\alpha]_D^{20} = -0{,}35 \times 100/2 \times 0{,}2014 = -86{,}9°$ (50-proc. Aceton).

[2',4'-Dioxy-chalkon]-β-d-glucosid-(4').

1,57 g Resacetophenon-glucosid, 0,53 g Benzaldehyd werden in 3 ccm Alkohol und 5 ccm 2 n-Natronlauge gelöst. Nach 3-tägigem Stehen

---

[1]) K. W. Rosenmund, Ar. 271, 342 (1933).

[2]) K. Freudenberg, A. Noe u. E. Knopf, B. 60, 241 (1927).

wird mit 2 n-Schwefelsäure angesäuert, das ausgeschiedene Reaktionsprodukt abgesaugt und aus 50-proc. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,5 g (75 Proc. d. Th.). Die prismatischen, gelben Nadeln schmelzen bei 195—197°.

73,90 mg Subst. verloren bei 120°, 12 mm, 3,10 mg.

Für 1 H_2O Ber. 4,29 Gef. 4,20.

5,141 mg getr. Subst.: 11,750 mg CO_2, 2,595 mg H_2O.

$C_{21}H_{22}O_8$ (402,29) Ber. C 62,66 H 5,52 Gef. C. 62,33 H. 5,65.

$[\alpha]_D^{20}$ (mit H_2O) = — 0,26 × 100/2 × 0,2412 = — 53,9° (Aceton).

Säurehydrolyse: 2 g Subst. werden mit 20 ccm 2 n-Schwefelsäure 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Filtrat auf 50 ccm aufgefüllt und Glucose polarimetrisch bestimmt.

α = + 1,73°; l = 2 dm.

Glucose Ber. 42,86 Gef. 41,09.

Zur Isolierung des Aglykons wird die Substanz, wegen der Isomerisierung des Chalkons zum Flavanon, nur 3 Stunden mit der Säure hydrolysiert. Aus dem Rückstand wird das Chalkon von noch unverändertem Glucosid mit Toluol abgetrennt und sodann einige Male aus 30-proc. Alkohol umkrystallisiert. Die gelben Nadeln von 2',4'-Dioxychalkon schmelzen bei 147—148° [Th. E. Ellison[1]), Schmelzp. 133—134°; J. Z. Sayed und Mitarbeiter[2]), Schmelzp. 150°; S. Fujise und H. Tatsuta[3]), Schmelzp. 146°]. Nach Sayed dargestelltes Vergleichspräparat Schmelzp. 146—147°. Mischschmelzpunkt mit Chalkon aus dem Glucosid ohne Erniedrigung.

[*3,7-Dioxy-flavon*]-*β*-*d*-*glucosid*-(7).

Die Lösung von 0,8 g Chalkon-glucosid in 4 ccm 16-proc. Natronlauge wird mit 0,8 ccm Perhydrol versetzt. Nach 3-tägigem Stehen bei Raumtemperatur wird angesäuert und der Niederschlag abgesaugt. Zur Krystallisation wird das Produkt in absolutem Alkohol gelöst und die heiße Lösung bei 30° im Thermostaten stehen gelassen. Das Flavonolglucosid scheidet sich in langen, feinen Nadeln ab, welche bei 223—225° schmelzen. Ausbeute 0,19 g (25 Proc. d. Th.). In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit blauer Fluorescenz.

---

[1]) Soc. 1927, 1723.
[2]) Soc. 1937, 1737.
[3]) B. 74, 275 (1941).

Zur Analyse wird die Substanz aus Acetonitril umkrystallisiert.

5,122 mg Subst.: 11,320 mg CO_2, 2,330 mg H_2O.

$C_{21}H_{20}O_9$ (416,27) Ber. C 60,55 H 4,84 Gef. C 60,31 H 5,09.

$[\alpha]_D^{20} = -0{,}36 \times 100/2 \times 0{,}1998 = -90{,}1°$ (Dioxan).

Säurehydrolyse: 0,1027 g Subst. werden mit 10 ccm n-Schwefelsäure 12 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Filtrat auf 25 ccm aufgefüllt.

Glucose Ber. 43,27 Gef. 32,02.

$\alpha = +0{,}16°$, $l = 2$ dm.

Die Glucose wird sehr langsam abgespalten. Der Rückstand wird mehrmals aus 60-proc. Alkohol umkrystallisiert. Das 7-Oxy-flavonol löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz. Schmelzp. 252 bis 254° [Kostanecki und Stoppani[1]), Schmelzp. 257—259°].

[*7-Oxy-flavanon*]-*β*-*d*-*glucosid*-(7).

a) Aus dem Chalkonglucosid: 0,800 g [2',4'-Dioxy-chalkon]-*β*-d-glucosid-(4') werden in 4 ccm Alkohol gelöst und zur warmen Lösung 1 ccm $^1/_4$ n-Natronlauge gegeben. Nach 24 Stunden wird mit $^1/_2$ n-Schwefelsäure angesäuert, das ausgeschiedene Produkt abgesaugt und aus 40-proc. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,650 g (81 Proc. d. Th.).

Lange, farblose Nadeln. Schmelzp. 184—187°.

160,2 mg Subst. verloren bei 120° i. Hochv. 6,80 mg.

Für $1H_2O$ Ber. 4,29 Gef. 4,25.

4,985 mg getr. Subst.: 11,400 mg CO_2, 2,550 mg H_2O.

$C_{21}H_{22}O_8$ (402,29) Ber. C 62,66 H 5,52 Gef. C 62,40 H 5,72.

$[\alpha]_D^{20}$ (mit H_2O) $0{,}51 \times 100/2 \times 0{,}2486 = -102{,}6°$ (50-proc. Aceton).

Säurehydrolyse: 0,5848 g Subst. werden mit 30 ccm n-Schwefelsäure 11 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Filtrat auf 100 ccm aufgefüllt.

$\alpha = +0{,}25°$, $l = 2$ dm.

Glucose Ber. 42,86 Gef. 40,63.

Rückstand einige Male aus 40-proc. Alkohol umkrystallisiert, ergibt 7-Oxy-flavanon vom Schmelzp. 182—184° (Th. Ellison, 189°; J. Z. Sayed, 189—190°). Nach Sayed dargestelltes Vergleichspräparat,

[1]) B. 37, 1180 (1904).

Schmelzp. 184—184,5°. Mischschmelzpunkt mit Flavanon aus dem Glucosid ohne Erniedrigung.

b) *Aus den Komponenten*: 1,57 g Resacetophenon-glucosid-(4), 0,53 g Benzaldehyd werden in 3 ccm Alkohol und 1,25 ccm 2 n-Natronlauge 3 Wochen bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach dem Ansäuern mit $^1/_2$n-Schwefelsäure und Absaugen wird das Produkt durch Auskochen mit heißem Wasser vorgereinigt, dann aus 40-proc. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,23 g (11,5 Proc. d. Th.). Schmelzp. 184 bis 187°. Das Flavanonglucosid wird durch 8-proc. Natronlauge in das Chalkonglucosid umgewandelt.

[3,2',4'-Trioxy-4-methoxy-chalkon]-β-d-glucosid-(4').

[4-Methyl-butein-glucosid-(4')].

1,57 g Resacetophenon-glucosid-(4), 0,76 g Isovanillin werden mit 5 ccm 8n-Natronlauge 3 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Beim Ansäuern scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der 2-mal aus 180 ccm Methanol und Versetzen mit 900 ccm Wasser umkrystallisiert wird. Gelbe, feine Nadeln vom Schmelzp. 212—214°. Ausbeute 1,30 g (58 Proc. d. Th.).

53,80 mg Subst. verloren bei 100° i. Hochv. 2,90 mg.

Für $1^1/_2H_2O$ Ber. 5,69 Gef. 5,39.

5,122 mg getr. Subst.: 11,080 mg CO_2, 2,560 mg H_2O.

$C_{22}H_{24}O_{10}$ (448,30) Ber. C 58,90 H 5,40 Gef. C 59,02 H 5,59.

$[\alpha]_D^{20}$ (mit H_2O) = — 0,23 × 100/2 × 0,2545 = — 45,2° (Aceton).

[3,7,3'-Trioxy-4'-methoxy-flavon]-β-d-glucosid-(7).

Zur Lösung von 0,47 g 4-Methyl-butein-glucosid-(4') in 2 ccm 16-proc. Natronlauge werden unter Kühlung 0,8 ccm Perhydrol zugefügt. Nach 24 Stunden wird angesäuert und die entstandene hellgelbe Masse nach Auskochen mit Wasser, durch Lösen in heißem Pyridin und Versetzen mit der 6-fachen Menge absolutem Alkohol umkrystallisiert. Feine, hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 254—255° (Zers.). Ausbeute 60 mg (13 Proc. d. Th.). Das Flavonolglucosid löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz.

4,581 mg Subst.: 9,650 mg CO_2, 2,070 mg H_2O.

$C_{22}H_{22}O_{11}$ (462,29) Ber. C 57,12 H 4,80 Gef. C 57,45 H 5,06.

$[\alpha]_D^{20}$ = — 0,33 × 100/2 × 0,2785 = — 59,3° (Pyridin).

[7,3'-Dioxy-4'-methoxy-flavanon]-β-d-glucosid-(7).

0,47 g 4-Methylbutein-glucosid-(4') werden in 50 ccm Methanol gelöst und die noch warme Lösung mit 13 ccm Wasser und $^1/_2$ ccm $^1/_4$n-Natronlauge vermischt. Nach 3 Tagen wird angesäuert und das ausgeschiedene Produkt abgesaugt. Ausbeute 0,270 g (57 Proc. d. Th.).

Das Flavanon-glucosid bildet nach dem Umkrystallisieren aus 40-proc. Alkohol farblose, feine Nadeln vom Schmelzp. 208—211°.

75,75 mg Subst. verloren bei 120° i. Hochv. 2,80 mg.

Für $1\,H_2O$ Ber. 3,86 Gef. 3,70.

5,190 mg getr. Subst.: 11,215 mg CO_2, 2,510 mg H_2O.

$C_{22}H_{24}O_{10}$ (448,3) Ber. C 58,90 H 5,40 Gef. C 58,98 H 5,41.

$[\alpha]_D^{20}$ (mit H_2O) = — 0,25 × 100/2 × 0,1482 = — 84,3° (50-proc. Aceton).

Synthesen einiger Flavanonglucoside unter physiologischen Bedingungen.

Chemie und Biochemie der Pflanzenstoffe. X. Mitteilung*);

von *Ludwig Reichel* und *Roland Schickle.*

[Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingelaufen am 27. Juli 1942.)

Vor einiger Zeit[1]) wurde berichtet, daß aus Oxy-acetophenonen mit Oxybenzaldehyden in verdünnten wäßrig alkalischen Lösungen bei 37° weder Oxy-chalkone noch Oxyflavanone hervorgehen. Die Kondensationsversuche wurden jetzt unter physiologischen Bedingungen wiederholt, sie verliefen aber auch hier negativ. Daraus geht hervor, daß die Natur zur Biosynthese der Oxy-chalkone und der Oxyflavanone diesen Weg nicht einschlagen dürfte. Da sich diese Verbindungen in den Pflanzen fast ausschließlich als Glycoside vorfinden, ist weiter zu folgern, daß ihre Entstehung in der Zelle aus primär gebildeten Aglykonen und Zuckern mit Hilfe von Carbohydrasen unwahrscheinlich ist, sondern der Aufbau mit viel größerer Wahrscheinlichkeit in der Weise erfolgt, daß Glycoside der Oxy-acetophenone mit Glycosiden der Oxybenzaldehyde kondensiert werden. Dafür spricht außerdem die Verbreitung solcher Vorstufen im Pflanzenreich. Aus den Glycosiden werden im Stoffwechselgeschehen die Zuckerreste durch die spezifischen Fermente teilweise oder ganz abgespalten. Aus sekundär gebildeten Aglykonen können in den Pflanzen je nach den Bedingungen Glycoside resynthetisiert werden.

Es wurde nun geprüft, ob die zelleigenen bzw. zellmöglichen Glycoside der Oxy-acetophenone und der Oxy-benzaldehyde solche reaktive Systeme darstellen, daß in verdünnten

*) IX. Mitteilung: A. **553**, 83 (1942).

[1]) VII. Mitteilung: A. **550**, 147 (1942).

wäßrigen Ansätzen ($^m/_{70}$) bei p_H 7,5—8,5 und 25° Kondensationen sich vollziehen.

Aus Resacetophenon-β-d-glucosid-(4) und Benzaldehyd wurden bei p_H 8,3 im Verlauf von 83 Tagen etwa 20 Proc. d. Th. [*7-Oxy-flavanon*]-*β-d-glucosid-(7)* gebildet. Dieses Flavanonglucosid wurde kürzlich[1]) auf präparativem Wege dargestellt. Die Versuche wurden mit kleinen Carotinzusätzen durchgeführt, da sich Carotin als ausgezeichnetes Antioxydans für Benzaldehyd erwiesen hat.

Das [4'-Oxy-flavanon]-β-d-glucosid-(4') ging bei p_H 8,0 nach 103 Tagen aus 2-Oxy-acetophenon und 4-Oxy-benzaldehyd-β-d-glucosid in einer Ausbeute von 19 Proc. d. Th. hervor.

Das 4-Oxy-benzaldehyd-β-d-glucosid wurde zuerst von F. Mauthner[2]) dargestellt, wir haben das Verfahren abgeändert und verbessert.

2-Oxy-acetophenon und 2,4-Dioxy-benzaldehyd-β-d-glucosid-(4) [Resorcylaldehyd-β-d-glucosid-(4)] liefern das [2',-4'-Dioxy-flavanon]-β-d-glucosid-(4'). Bei p_H 7,6 beträgt die Ausbeute nach 40 Tagen 23 Proc. d. Th., bei p_H 8,3 nach 63 Tagen dagegen nur 12 Proc. d. Th. Die Bildung in guter Ausbeute vollzieht sich demnach in einem sehr engen p_H-Bereich. Es wurde bereits darauf hingewiesen[3]), daß für die Flavanonbildung die äußeren Reaktionsbedingungen von großer Bedeutung sind.

Das Resorcylaldehyd-β-d-glucosid-(4) haben wir durch Verseifung der Tetracetylverbindung, die schon A. Robertson und R. Robinson[4]) beschrieben haben, mit Natriummethylat gewonnen. Aus Resacetophenon-β-d-glucosid-(4) und 3-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd-β-d-glucosid-(3) (Isovanillin-β-d-glucosid) entsteht das [7,3'-Dioxy-4'-methoxy-flavanon]-β-d-diglucosid-(7,3'). Die Ausbeute ist bei p_H 7,5 in 83 Tagen 20,4 Proc. d. Th., bei p_H 8,4 in 80 Tagen 14,6 Proc. d. Th. Die Bedeutung, welche das p_H für die Kondensation hat, tritt auch hier in Erscheinung.

---

[1]) IX. Mitteilung: a. a. O.
[2]) J. pr. 85, 567 (1912).
[3]) VII. Mitteilung: A. 550, 148 (1942).
[4]) Soc. 1927, 245.

Über weitere Synthesen dieser Art, welche nach verschiedenen Richtungen ausgebaut werden, wird in einer späteren Abhandlung berichtet.

Dem Reichsforschungsrat und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich verbindlichst für zur Verfügung gestellte Mittel.

Frau H. Grüllich, die bei den Versuchen sehr wertvolle Hilfe geleistet hat, sei auch an dieser Stelle gedankt.

Beschreibung der Versuche.

[7-Oxy-flavanon]-β-d-glucosid-(7).

0,449 g Resacetophenon-β-d-glucosid-(4)[1]), 0,151 g Benzaldehyd, 0,005 g Carotin, 100 ccm Borsäure-NaOH-KCl, p_H 8,5 und 3 ccm $^1/_2$n-Natronlauge. Temp. 25°. Zeit 83 Tage. Anfangs-p_H 8,3, End-p_H 8,3. Der Niederschlag wird abfiltriert und 2-mal aus 40-proc. Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert. Lange, farblose Nadeln vom Schmelzp. 184 bis 187°. Mischschmelzpunkt mit einem auf präparativem Wege gewonnenen Produkt ohne Erniedrigung. Ausbeute 0,114 g (19,8 Proc. d. Th.).

4,422 mg Subst. (bei 139° i. Hochv. getrocknet): 10,110 mg CO_2, 2,180 mg H_2O.

$C_{21}H_{22}O_8$ (402,2) Ber. C 62,66 H 5,52 Gef. C 62,40 H 5,52.

Tetracetyl-4-oxybenzaldehyd-β-d-glucosid.

Die Lösung von 4 g 4-Oxybenzaldehyd und 15 g α-Acetobromglucose[2]) in 80 ccm Aceton wird mit 20 ccm 7-proc. Natronlauge in einer Stöpselflasche gut durchgeschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Die Mischung wird in 1 Liter Wasser eingerührt, das ausgeschiedene Produkt nach 12-stündigem Stehen abgesaugt und aus 50-proc. Methanol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 144—145°. Ausbeute 3,2 g (21,6 Proc. d. Th.).

4-Oxybenzaldehyd-β-d-glucosid.

Die Lösung von 5 g Tetracetylverbindung in 40 ccm absolutem Methanol wird mit 0,5 ccm *frisch* bereiteter $^1/_{10}$ n-methylalkoholischer Natriummethylatlösung[3]) am Rückflußkühler 20 Minuten erhitzt. Die noch warme Lösung wird mit Petroläther bis zur schwachen Trübung versetzt. Das nach kurzer Zeit ausgeschiedene Glucosid wird zur weiteren

[1]) L. Reichel u. J. Steudel, A. 553, 83 (1942).
[2]) K. Freudenberg, A. Noe u. E. Knopf, B. 60, 241 (1927).
[3]) G. Zemplén u. E. Pacsu, B. 62, 1613 (1929).

Reinigung aus absolutem Methanol umgelöst. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 156—158°. Ausbeute 2,5 g (79,6 Proc. d. Th.).

[4'-Oxy-flavanon]-β-d-glucosid-(4').

0,388 g 2-Oxy-acetophenon[1]), 0,812 g 4-Oxybenzaldehyd-β-d-glucosid, 200 ccm Borsäure-NaOH-KCl, p_H 8,5. Temp. 25°. Zeit 103 Tage. Anfangs-p_H 8,0, End-p_H 8,0. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert und 2-mal aus absolutem Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert. Es scheiden sich feine Nadeln aus, welche 1 Mol Krystallwasser enthalten und bei 218—220° schmelzen. Ausbeute 0,220 g (19,2 Proc. d. Th.). Das Glucosid ist in Wasser schwer löslich, sehr leicht löslich in Pyridin und Dioxan.

31,186 mg exsiccatortr. Subst. verloren bei 139° i. Hochv. 1,284 mg.

Für $1H_2O$ Ber. 4,29 Gef. 4,12.

4,844 mg getr. Subst.: 11,090 mg CO_2, 2,390 mg H_2O.

$C_{21}H_{22}O_8$ (402,2) Ber. C 62,66 H 5,52 Gef. C 62,46 H 5,52.

$[\alpha]_D^{19} = -0{,}34 \times 100/2 \times 0{,}4545 = -37{,}4°$ (Dioxan).

2,4-Dioxy-benzaldehyd-β-d-glucosid-(4).

Tetracetylverbindung nach A. Robertson und R. Robinson[2]). Die Acetyl-Gruppen werden mit Barytwasser abgespalten (auf 10 g Tetracetylverbindung 35 g krystallisiertes Bariumhydroxyd in 550 ccm Wasser). Das Rohprodukt wird durch wiederholtes Umlösen aus absol. Alkohol vorgereinigt. Ausbeute 2,9 g (45,2 Proc. d. Th.). Durch Umkrystallisieren aus Wasser mit Tierkohle wird die reine Substanz vom Schmelzp. 218—220° in Oktaedern erhalten.

5,130 mg Subst.: 9,780 mg CO_2, 2,520 mg H_2O.

$C_{13}H_{16}O_8$ (300,2) Ber. C 51,97 H 5,37 Gef. C 52,03 H 5,50.

$[\alpha]_D^{19} = -0{,}65 \times 100/2 \times 0{,}3183 = -102{,}1°$ (Wasser).

[2',4'-Dioxy-flavanon]-β-d-glucosid-(4').

a) 0,388 g 2-Oxy-acetophenon, 0,857 g Resorcylaldehyd-β-d-glucosid-(4), 200 ccm Phosphat-Borat, p_H 7,5 und 10 ccm $^1/_2$n-Natronlauge. Temp. 25°. Zeit 40 Tage. Anfangs-p_H 7,6, End-p_H 8,0. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Wasser mit Tierkohle umkrystallisiert. Die feinen, weißen Nadeln schmelzen bei 180—183° (Zers.). Ausbeute 0,269 g (22,6 Proc. d. Th.). Das Glucosid ist schwer löslich in Wasser und Aceton, leichter löslich in Alkohol und Dioxan, sehr leicht löslich in Pyridin.

---

[1]) K. Freudenberg u. L. Orthner, B. 55, 1749 (1922).

[2]) a. a. O.

b) nach a) mit 198 ccm Borsäure-NaOH-KCl, p_H 8,5 und 5 ccm $^1/_2$ n-Natronlauge. Zeit 65 Tage. Anfangs-p_H 8,3, End-p_H 7,7. Ausbeute 0,143 g (12 Proc. d. Th.).

21,551 mg exsiccatortr. Subst. verloren bei 139° i. Hochv. 1,773 mg.

Für $2H_2O$ Ber. 7,93 Gef. 8,22.

5,000 mg getr. Subst.: 11,005 mg CO_2, 2,470 mg H_2O.

$C_{21}H_{22}O_9$ (418,2) Ber. C 60,26 H 5,30 Gef. C 60,06 H 5,53.

$[\alpha]_D^{19}$ (wasserhaltige Subst.) $= -0{,}39 \times 100/2 \times 0{,}4135 = -47{,}1°$ (absolutes Methanol).

[7,3'-Dioxy-4'-methoxy-flavanon]-β-d-diglucosid-(7,3').

a) 0,896 g Resacetophenon-β-d-glucosid-(4), 0,896 g Isovanillin-β-d-glucosid[1]), 200 ccm Phosphat-Borat, p_H 7,5. Temp. 25°. Zeit 83 Tage. Anfangs-p_H 7,5, End-p_H 7,3. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Tierkohle aus Wasser umkrystallisiert. Die feinen, weißen Nadeln schmelzen bei 220—224°. Ausbeute 0,356 g (20,40 Proc. d. Th.). Das Glucosid ist sehr schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Pyridin und Chinolin.

b) nach a) mit 198 ccm Borsäure-NaOH-KCl, p_H 8,5 und 2 ccm $^1/_2$ n-Natronlauge. Zeit 80 Tage. Anfangs-p_H 8,4, End-p_H 8,3. Ausbeute 0,203 g (14,6 Proc. d. Th.).

9,735 mg exsiccatortr. Subst. verloren bei 139° i. Hochv. 0,554 mg.

Für $2H_2O$ Ber. 5,56 Gef. 5,82.

4,685 mg getr. Subst.: 9,420 mg CO_2, 2,340 mg H_2O.

$C_{28}H_{34}O_{15}$ (610,3) Ber. C 55,06 H 5,62 Gef. C 54,86 H 5,59.

$[\alpha]_D^{9} = -0{,}44 \times 100/2 \times 0{,}1770 = -124{,}3°$ (Chinolin).

---

[1]) B. Helferich, H. E. Schreiber, R. Streeck u. F. Vorsatz, A. 518, 222 (1935).

(Abgeschlossen am 8. Oktober 1942.)

Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. H. Wieland, München; für den Anzeigenteil: Anton Burger, Berlin-Tempelhof — Verlag Chemie, G. m. b. H. (Geschäftsführer: Senat. e. h. H. Degener), Berlin W 35, Woyrschstr. 37
Zur Zeit ist Anzeigen-Preisliste Nr. 3 gültig — Printed in Germany
Druck: Metzger & Wittig, Leipzig

Zur Kenntnis des Dinaphtylendioxyds.

III. Mitteilung [1]). Acylierung und Nitrierung;

von *Rudolf Pummerer*, *Emil Buchta*, *Wolfgang Gündel*, *Wilhelm Kießling*, *Karl Pfeiffer*, *Hubert Rath*, *Karl Schuler* und *Hans Stinzendörfer*.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingelaufen am 31. Juli 1942.)

Inhaltsübersicht.

A. I. Die Acylierung des Dinaphtylendioxyds und der Aufbau höherer Ringsysteme.
II. Diphtaloylsäure des Dinaphtylendioxyds und Ringschluß zum Diphtaloyldinaphtylendioxyd.
B. Nitrierung des Dinaphtylendioxyds.
I. Die Mononitroverbindungen und Monamine.
II. Die Dinitro- und Diaminoverbindungen.
Versuche zu A und B.
Anhang. Nitrierung von 4,4'-Dinaphtondioxyd. Bearbeitet von A. Rieche u. P. v. Miller.

Nachdem in der I. Mitteilung das Ringsystem des Dinaphtylendioxyds durch die Kupferoxyd-Nitrobenzolschmelze des β-Dinaphtols leicht zugänglich gemacht war, wurden in der II. Mitteilung verschiedene Oxydationsmittel auf ihr Verhalten gegen das Dioxyd studiert und gezeigt, daß sie unter Bildung eines Chinons in 4- und 4'-Stellung angreifen, so daß man zum 4,4'-Dinaphtondioxyd kommt, dessen Konstitution durch eine einwandfreie Synthese ausgehend vom 4-Amino-2-naphtol bewiesen werden konnte. Von der Technik ist ja überhaupt die Synthese substituierter Dioxyde aus definierten β-Naphtolderivaten bevorzugt worden, wie sich aus dem Studium

[1]) I. Mitteilung, B. 59, 2159 (1926); II. Mitteilung, A. 503, 40 (1933).

mehrerer Patente ergibt[1]). Denn die einer Substitution zugänglichen Stellen des Dinaphtylendioxyds sind nicht wenige und die Ortsbestimmung der Derivate ist schwierig.

Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über Versuche zur Acylierung und zur Nitrierung des Dinaphtylen-dioxyds und über Ortsbestimmungen bei diesen Substitutionen. Die Acylierung verläuft verhältnismäßig einfach, indem bisher nur je ein Mono- und Diderivat beobachtet werden konnte. Von den Benzoylderivaten und der Diphtaloylsäure aus wurde die Synthese vielkerniger Ringsysteme aus dem Dioxyd durchgeführt, zum Teil zum Zweck der Ortsbestimmung der eingetretenen Gruppen, zum Teil um die färberischen Eigenschaften der Kondensationsprodukte kennenzulernen. Bei der Nitrierung ist der Reaktionsverlauf insofern kompliziert, als immer 2 Mono-nitroderivate und daraus dann weitere 3 Dinitrokörper entstehen, deren scharfe Trennung nur auf dem Wege der chromatographischen Adsorption möglich war.

A. Die Acylierung des Dinaphtylendioxyds.

I. Die Benzoylierung und der Aufbau höherer Ringsysteme aus den o-Brombenzoylderivaten.

1. *Die Benzoylierung.* (Gündel und Stinzendörfer).

Corbellini und Vietti[2]) erhielten Dibenzoyl-dinaphtylendioxyd dadurch, daß sie nach der Friedel-Craftsschen Reaktion Benzoylchlorid auf Dinaphtylendioxyd bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in *Schwefelkohlenstoff* einwirken ließen. Man läßt am besten auf 1 Mol Dinaphtylendioxyd reichlich 2 Mole Benzoylchlorid bei Gegenwart von etwas mehr als 2 Molen Aluminiumchlorid einwirken. Führt man die Reaktion anstatt in siedendem Schwefelkohlenstoff in *Chlorbenzol* bei Temperaturen bis 132° aus, so kann die Reaktionsdauer erheblich abgekürzt werden.

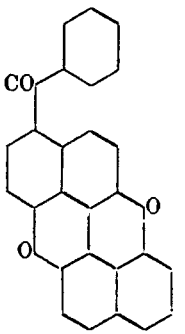
---

[1]) D. R. P. 545212 der I. G. Farbenindustrie A.-G. und Auslandspatente; Frdl. XVIII, 1510. Hier wird die Überführung fast aller Carbonsäuren des 2 Naphtols, sowie eines Brom-, Amino- und Methoxyderivats in die substituierten Dinaphtylendioxyde beschrieben.

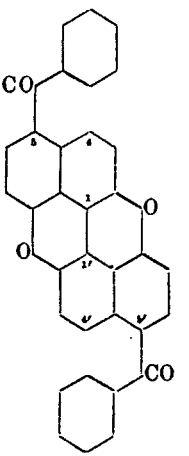
[2]) G. 58, 722 (1928).

Neben dem von den italienischen Forschern beschriebenen Dibenzoylderivat (2) tritt noch ein in Benzol leicht löslicher Körper auf, der als Monobenzoyldinaphtylendioxyd erkannt wurde (1). Es gelingt, diesen Körper als Hauptprodukt darzustellen, wenn man 1 Mol Benzoylchlorid zu einem in Chlorbenzol turbinierten Gemisch von etwas mehr als 1 Mol Dinaphtylendioxyd und ebensoviel Aluminiumchlorid bei einer Temperatur von 10—50° zutropfen läßt.

1)



2)



Im allgemeinen ist die Bildung des Dibenzoylkörpers bevorzugt. Derivate, die mehr als 2 Benzoylreste enthalten, wurden niemals beobachtet, selbst nicht bei Verwendung eines erheblichen Überschusses an Benzoylchlorid.

Die Analysenwerte von Dibenzoyl- und Monobenzoyldinaphtylendioxyd sind nur 0,7 Proc. im C-Gehalt voneinander verschieden, deshalb wurde die Mol.-Gew.-Bestimmung zur Sicherung der Reinheit der beiden Produkte ausgeführt, und das gelbe Dibenzoyl- und das braune Monobenzoyldinaphtylendioxyd so eindeutig festgelegt.

Mono- und Dibenzoylkörper nehmen leicht Brom auf. Durch Einwirkung von Bromdampf auf Dibenzoyldinaphtylendioxyd entsteht vorwiegend der tetrabromierte Dibenzoylkörper, der noch durch wenig niedriger bromierte Produkte verunreinigt ist.

Die Eintrittsstellen der Benzoylgruppen im Dibenzoylkörper sind von Corbellini und Vietti nicht diskutiert worden. Wir suchten sie auf verschiedene Weise zu ergründen. Nach der II. Mitteilung griff die Wirkung von Oxydationsmitteln in 4,4'-Stellung an. Das Dibenzoylderivat ist gegen den Angriff von Oxydationsmitteln sehr widerstandsfähig im Vergleich zum Dioxyd selbst. Weder mit Chromsäure noch auf dem früher schon beschrittenen Umweg mit Dibenzoylperoxyd über die Einführung von Benzoatgruppen konnte ein 4,4'-Chinon des Benzoylkörpers erhalten werden, obwohl in beiden Fällen bei energischer Einwirkung Oxydation erfolgt. Umgekehrt war es nicht möglich, in das 4,4'-Chinon des Dibenzoyldinaphtylendioxyd Benzoylgruppen mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid etwa in die 5,5'-Stellung einzuführen.

Diese Umstände waren Wahrscheinlichkeitsgründe, die in der Dissertation von H. Stinzendörfer[1]) für den Eintritt der Benzoylgruppen selbst in die 4,4'-Stellung sprachen. Aber es konnte ja auch durch die Substitution mit Benzoylgruppen in 5,5'-Stellung die Aufnahmefähigkeit der 4,4'-Stellung gegen Sauerstoff verringert sein, und umgekehrt durch die Chinonbildung in 4,4'- die Aufnahmefähigkeit der 5,5'-Stellung gegen Benzoyl.

Die Untersuchung der Einwirkung von o-Brom-benzoylchlorid auf Dinaphtylendioxyd und der folgende Aufbau höherer Ringsysteme hat uns gezeigt, *daß die Friedel-Craftssche Reaktion in 5,5'-Stellung angreift*, wie es schon W. Kießling 1927 bei der Synthese der Phtaloylsäuren angenommen hatte[2]).

2. *Der Aufbau höherer Ringsysteme aus o-Brombenzoylderivaten des Dinaphtylendioxyds* (Stinzendörfer).

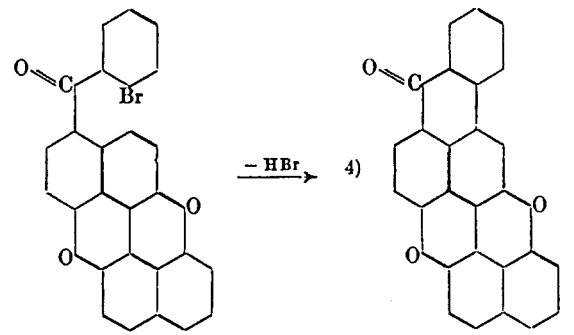
Mit o-Brombenzoylchlorid entstehen wie bei dem nicht bromierten Säurechlorid ein Mono- und ein Di-o-brombenzoylderivat nebeneinander. In beiden Fällen läßt sich durch

[1]) Erlangen, 1936: Über Mono- und Dibenzoylen-dinaphtylendioxyd.

[2]) Über Kondensationen von Phtalsäureanhydrid und Binaphtylendioxyd. Diss. Erlangen 1927; vgl. A. II.

Kochen mit Chinolin und Alkali Bromwasserstoff herausspalten, ein Verfahren, das schon von Zinke, Funke und Pongratz[1]) zum Aufbau höhermolekularer Ringsysteme benutzt worden ist. Der Aufbau von Systemen nach der Art des Violanthrons oder Isoviolanthrons lag beim Dinaphtylendioxyd nahe. Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das einfache Dibenzoylderivat entstehen aber keine einheitlichen oder krystallisierten Produkte, sondern rotbraune, unverküpbare Substanzgemische, mit deren Reinigung wir keinen Erfolg hatten. Auch die Bromierungsprodukte des Dibenzoylderivates verhielten sich nicht besser. Erst die Verwendung von synthetischen o-Brombenzoylderivaten lieferte einheitliche Verbindungen.

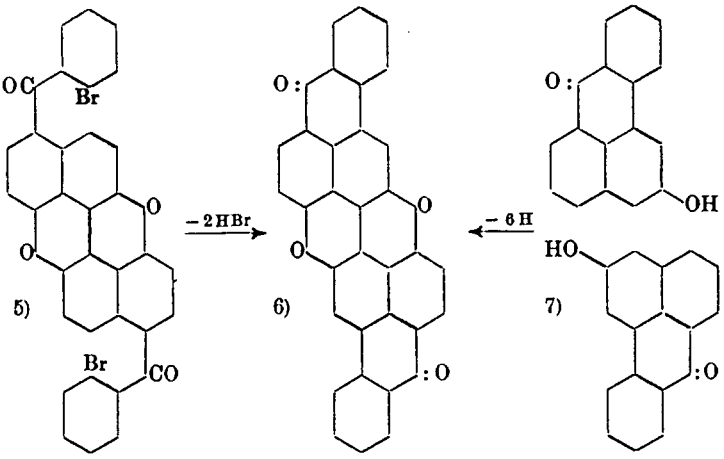
Das Monobrombenzoylderivat (3) ging beim Kochen mit Chinolin und Alkali in das 5,4-Benzoylendinaphtylen-dioxyd (4) über. Entsprechend ließ sich das 5,5′-Di-o-brombenzoyl-



derivat (5) unter 2-maliger Abspaltung von Bromwasserstoff in das 5,4,5′,4′-Dibenzoylen-dinaphtylendioxyd (6) verwandeln.

Die Verbindung ist nur in den höchstsiedenden Lösungsmitteln wie Chinolin, Trichlorbenzol und ähnlichen sehr schwer mit rotvioletter Farbe löslich. Ihre Befreiung von Kieselsäure, die bei der Chinolin-Alkalibehandlung immer aus dem Glas mit hereinkommt, war nur durch Sublimation i. Hochv. bei 460° möglich. Zu unserer Überraschung ist diese Verbindung unverküpbar, selbst wenn man zur Unterstützung der

[1]) B. 58, 800, 2222 (1935).



Lösung Pyridin zusetzt. Deshalb fürchteten wir schon, die Bromwasserstoffabspaltung könnte nicht wie oben formuliert nach der peri-Stellung, sondern nach der o-Stellung unter Bildung von Fünfringen gegangen sein. Es war indessen möglich, die oben angegebene Konstitution des Körpers durch eine weitere Synthese zu beweisen, die vom Bz-2-Oxybenzanthron ausgeht.

3. *Synthese des 5,4,5′,4′-Dibenzoylendinaphtylendioxyds vom Bz-2′-Oxybenzanthron aus.*

5,4,5′,4′-Dibenzoylen-dinaphtylendioxyd ist tatsächlich ein Dibenzanthronylendioxyd, das sich auch nach der üblichen Darstellungsweise der Dioxyde in der Kupferoxyd-Nitrobenzol-Schmelze aus 2 Mol 2′(Bz)-Oxybenzanthron (7) gewinnen läßt. Dabei wird die Phase der Dibenzanthron-Bildung gleichzeitig mit der Schließung der beiden Sauerstoffringe vorgenommen. Der so in etwa 20 Proc. Ausbeute erhaltene Körper ist mit dem obigen vollkommen identisch. Besonders charakteristisch ist die blaugrüne Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Fluorescenz. Durch den Konstitutionsbeweis der Verbindung ist der Eintritt der Brombenzoylgruppen in 5,5′-Stellung bewiesen. Dasselbe ist also für Benzoylchlorid und die anderen Friedel-Craftsschen Reaktionen z. B. mit Phtalsäureanhydrid (A II) anzunehmen.

Die Unverküpbarkeit des Dibenzanthronylendioxyds nimmt auf den ersten Blick etwas Wunder, da von den kernkondensierten Dibenzanthronen sonst ihre Eignung als Küpenfarbstoffe bekannt ist. Der bei uns doppelt vorhandene Brückensauerstoff ist offenbar kein Ersatz für ≫CH-Brücken, die den Dibenzanthronen sonst vielfach die Fähigkeit von Küpenfarbstoffen verleihen. Allerdings ist das genaue CH-Analogon (CH statt der Brückensauerstoff-Atome) des oben beschriebenen hochkondensierten Systems nicht bekannt, wie mir Herr Direktor Dr. Gg. Kränzlein in dankenswerter Weise mitteilte. Dibenzanthronyl selbst ist ebenso unverküpbar wie unser obiges System, das sich von dieser Stammsubstanz ableitet.

Vom 3-Oxybenzanthron ausgehend versuchten wir — ebenfalls durch Dehydrierung mit Nitrobenzol und Kupferoxyd — das zweite isomere Dibenzoylen-dinaphtylendioxyd zu gewinnen, das bei 4,4'-Stellung der Brombenzoylreste sich hätte bilden müssen. Hier entstehen ein rotbrauner und ein fast schwarzer Körper nebeneinander, welch letzterer in konz. Schwefelsäure wie in den hochsiedenden Lösungsmitteln kaum löslich und ebenfalls unverküpbar ist. Die Versuche wurden nicht weiter verfolgt, da die Arbeit abgebrochen werden mußte, und überdies eine Verwechslung dieser Stoffe mit dem oben zum Konstitutionsbeweis synthetisierten Körper unmöglich erschien.

II. Die Diphtaloylsäure des Dinaphtylendioxyds (E. Buchta und W. Kießling).

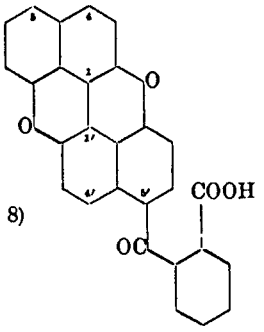
Vom Standpunkt der Chemie der Küpenfarbstoffe bestand ein gewisses Interesse, die Eigenschaften des Mono- und Diphtaloyldinaphtylendioxyds kennenzulernen. Es gelang gut, einen bzw. zwei Phtalsäurereste in das Dinaphtylendioxyd einzuführen, wobei in heißem Chlorbenzol als Lösungsmittel mit wasserfreiem Aluminiumchlorid kondensiert wurde. Die unmittelbare Kondensation ohne Lösungs- und Verdünnungsmittel führte bei 300° zu völlig unbrauchbaren schwarzen Produkten, da das Ringsystem sehr reaktionsfähig ist. Die Ergebnisse sind schon in der Dissertation von W. Kießling im Jahre 1927 niedergelegt worden[1]). 1928 haben im Rahmen der bereits zitierten Arbeit Corbellini und Vietti[2]) dieselben Phtaloylsäuren in Schwefelkohlenstoff gewonnen, und recht kurz beschrieben. Da wir die Diphtaloylsäure und ihr Anhydrid eingehender untersucht, sowie Ringschlußversuche durchgeführt haben, teilen wir unsere Ergebnisse hier mit.

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 106.

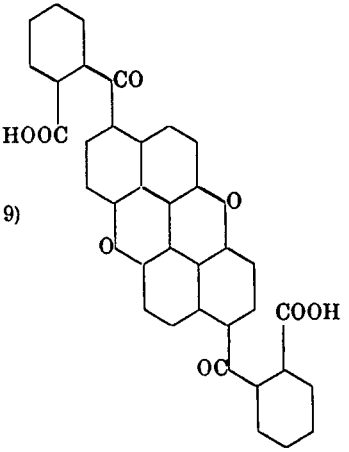
[2]) a. a. O.

Der Eintritt der Phtalsäure zur Mono- und Diphtaloylsäure (Formel 8 und 9) ist bezüglich der Stellung, an der die

8)



9)



Substitution erfolgt, von den italienischen Autoren nicht diskutiert worden. Die von uns bei der Untersuchung der Benzoylderivate beobachteten Tatsachen (vgl. A. I.) und die Einheitlichkeit des Reaktionsverlaufes sprechen für den Eintritt der Säurereste in 5- bzw. 5'-Stellung.

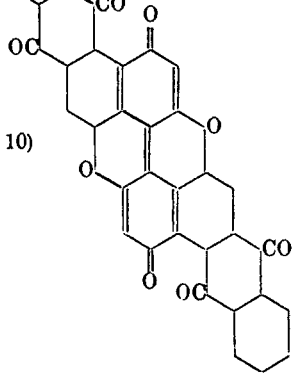
Die Monophtaloylsäure[1]) ist ein ziegelroter Körper, die Diphtaloylsäure citronengelb. Beide Säuren neigen stark zur Anhydridbildung, besonders auffallend die Monophtaloylsäure. Die Aufspaltung der Anhydridbrücke geht mit verdünnter Natronlauge in der Kälte nur sehr langsam vor sich und muß durch längeres Kochen erzwungen werden.

Ringschlußversuche zum Mono- und Diphtaloyldinaphtylendioxyd sind durch die große Neigung zur Anhydridbildung erschwert; mit konz. Schwefelsäure tritt wohl Ringschluß, aber sehr leicht Oxydation und Sulfurierung ein, so daß Sulfosäuren und Mono- bis Trioxysulfosäuren der Phtaloylverbindungen entstehen, von denen einige bei Kießling beschrieben sind. Sie bilden sich noch verhältnismäßig am besten aus den Säurechloriden beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure.

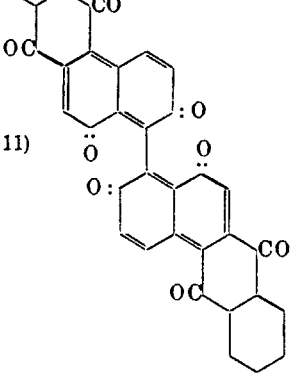
[1]) Vgl. Anm. 2, S. 106.

Neuerdings ist ein bemerkenswertes Ringschlußverfahren durch Kochen mit Benzoylchlorid gefunden worden[1]), das nach H. Waldmann[2]) aber nur in Gegenwart von Spuren konz. Schwefelsäure zum Ziel führt, und noch durch indifferente Verdünnungsmittel gemildert werden kann. Wendet man diese Arbeitsweise in Trichlorbenzol auf die Diphtaloylsäure des Dinaphtylendioxyds an, so tritt zwar noch zu 90 Proc. eine schwarzbraune unlösliche Masse auf, aber etwa 8 Proc. werden in eine alkaliunlösliche braune Substanz übergeführt, die mit Hyposulfit und Lauge schon kalt sofort eine rote Küpe gibt, und dann durch Luft daraus regeneriert wird. Die Leukoverbindung zieht nicht auf Baumwolle. Leider ist es nicht gelungen, die Verbindung krystallisiert zu erhalten. Auch hier liegt nicht das gesuchte Diphtaloyl-dinaphtylendioxyd vor. Zwar konnte durch das obige Kramer-Waldmann-Verfahren die Sulfierung, nicht aber die Oxydation des Ringschlußproduktes vermieden werden. Die Analysen stimmen trotz der veränderten Eigenschaften noch auf die Diphtaloylsäure des Dinaphtylendioxyds, ohne daß mit kochendem alkoholischem Kali Säure- oder Estereigenschaften nachzuweisen wären. Sie stimmen mit 0,86 Proc. Fehler beim Kohlenstoff (—) und beim Wasserstoff (+) auf ein 4,4'-Chinon des Diphtaloyl-dinaphtylendioxyds (10). Der Fehler würde sich auf 0,5 Proc. erniedrigen bei Annahme einer um 2 H-Atome reicheren Verbindung (11), die durch Aufspaltung und Oxydation entstehen könnte, der man aber kaum die Beständigkeit gegen kochendes Benzoylchlorid + Schwefelsäure zutraut.

10)



11)



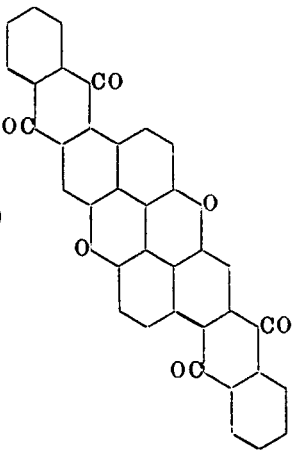
Jüngst ist es uns gelungen, durch eine weitere Veränderung des Kramer-Waldmann-Verfahrens zum lange gesuchten

[1]) D. R. P. 560579 (1932) der I. G. Farbenindustrie, Erfinder Erwin Kramer.

[2]) J. pr. 150, 121 (1938).

Diphtaloyl-dinaphtylendioxyd zu gelangen. Um die Sulfierung und Oxydation auszuschalten, aber doch die starke Wasserentziehung zu erzielen, haben wir die Diphtaloylsäure in einer Mischung von Benzoylchlorid und Trichlorbenzol mit Phosphorpentoxyd gekocht. Dabei entsteht dann neben der schwarzbraunen Hauptmasse, die auch hier wie oben bei der Verwendung mit Schwefelsäure auftritt, in der bescheidenen Ausbeute von 10 Proc. das 5,6,5′,6′-*Diphtaloyl-dinaphtylendioxyd* (12), ein rötlich-brauner Küpenfarbstoff:

12)



Vielleicht kann diese Methode des Ringschlusses für andere, ähnlich empfindliche Verbindungen auch nützlich werden. Es soll noch erwähnt sein, daß Phosphoroxychlorid den Dienst nicht tut, und ebensowenig Kochen in Trichlorbenzol mit Phosphorpentoxyd allein ohne Benzoylchlorid.

B. Nitrierung des Dinaphtylendioxyds[1]).

Zur Nitrierung des Naphtalins oder des β-Naphtylenoxyds ist in der Kälte eine mehrtägige Behandlung mit konz. Salpeter-

[1]) Vgl. Erlanger Dissertationen: Karl Pfeiffer, 1927, „Beitrag zur Nitrierung des Dinaphtylendioxyds"; Hubert Rath, 1937: „Über Nitrierungsprodukte, Amine und Chinone des Dinaphtylendioxyds"; Karl Schuler, 1939: „Über isomere Mono- und Dinitrokörper des Dinaphtylendioxyds".

säure nötig. Kalte 10-proc. Salpetersäure greift β-Dinaphtylenoxyd ebensowenig an wie etwa Phenoläther. Schon in dem ersten D. R. P. 497809, das auf die Nitrierung des Dinaphtylendioxyds erteilt worden ist[1]), hat der eine von uns darauf hingewiesen, daß sich Dinaphtylendioxyd bezüglich der Leichtigkeit seiner Nitrierung nicht den Phenoläthern, sondern dem Phenol selbst an die Seite stellen läßt. Dort wurde eine Vorschrift für die Darstellung der *Mono*nitroverbindung mit kalter 11,5-proc. Salpetersäure gegeben, während man mit 25-proc. vorwiegend zur *Dinitro*verbindung, mit 34-proc. zur *Trinitro*verbindung kommen kann. Der Grund für die leichte Angreifbarkeit des Dinaphtylendioxyds verglichen z. B. mit dem Dinaphtylenoxyd liegt wohl in der Möglichkeit zur Bildung doppelt chinoider Oxoniumsalze[2]), in denen vermutlich die Benzolkerne besonders reaktionsfähig sind. Eine wissenschaftliche Veröffentlichung der im obigen D. R. P. beschriebenen Nitroverbindungen des Dinaphtylendioxyds wurde damals aufgeschoben, weil trotz annehmbarer Schmelzpunkte[3]) die Einheitlichkeit der Verbindungen nicht genügend gesichert erschien.

Im Laufe der Dissertation von H. Rath sind diese Zweifel präparativ bestätigt, und dann ist von Rath und K. Schuler die chromatographische Adsorptionsanalyse zur Reindarstellung der Di- und Mononitrokörper angewandt worden.

I. Die zwei Mononitroverbindungen und Monamine.

Besser als in wäßriger Suspension nitriert man nach H. Rath[4]) das Dinaphtylendioxyd in Chlorbenzol oder Nitrobenzol mit 13-proc. wäßriger Salpetersäure. Man kann so die Entstehung von Dinitroverbindungen möglichst einschränken, unverändertes Dinaphtylendioxyd wird aus dem Rohprodukt durch Leichtbenzin extrahiert. Solange noch Dioxyd zugegen

[1]) Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Erfinder R. Pummerer u. K. Pfeiffer, Friedländer, Teerfarbstoffe XVII, 686 (1926).

[2]) Vgl. R. Pummerer u. A. Rieche, B. 59, 2163 (1926).

[3]) Die obige Mononitroverbindung schmilzt z. B. bei 258—60°.

[4]) Dissertation S. 30/31.

ist, kann man — wahrscheinlich wegen der Ausbildung von braunen Mischkrystallen — nicht erkennen, daß die Mononitroverbindung aus einem Gemisch besteht. Nach der Entfernung des Dioxyds erhält man aber beim Umkrystallisieren aus Chlorbenzol ein Gemisch violetter und roter Nadeln, die unter dem Mikroskop in etwa gleicher Menge sichtbar werden. Es gelang aber auf keine Weise, durch wiederholte oder veränderte Krystallisation die beiden Verbindungen zu trennen oder eine auch nur stärker anzureichern. Dagegen führte die Adsorption aus Chlorbenzol an Aluminiumoxyd (nach Brockmann) zum Ziel.

Zur Trennung arbeitet man in einer 1,25-proc. Lösung in scharf getrocknetem Chlorbenzol und adsorbiert 1 g Substanz in einer Säule, die 1 kg Aluminiumoxyd enthält. Dann bilden sich drei Schichten aus: der obersten rotvioletten Zone folgt eine blauviolette und schließlich unten eine gelbe von etwas unverändertem Dioxyd. Letzteres und der violette Nitrokörper lassen sich mit Chlorbenzol leicht getrennt eluieren, während man dann die rote Nitroverbindung rascher durch Herausheben des Aluminiumoxyds und Ausziehen mit heißem Chlorbenzol erhalten kann. Die Eigenschaften der isomeren Mononitrokörper sind in der folgenden Tabelle vergleichend aufgeführt. Für Konstitutionsbetrachtungen der Dinitrokörper wichtig ist die Tatsache, daß aus dem violetten Mononitrokörper alle drei bekannten Dinitroverbindungen entstehen, aus dem roten aber nur die beiden roten Dinitrokörper.

Die Löslichkeit der isomeren Mononitroverbindungen ist für Zwecke der Mol.-Gew.-Bestimmung zu gering. Deswegen wurden Abkömmlinge der beiden Amine, nämlich die Benzalverbindung des v-Amins und die Diacetylverbindung des r-Amins auf ihr Mol.-Gew. geprüft, das als das einfache befunden wurde.

Die Monamine sind wegen ihrer im feuchten Zustande sehr großen Luftempfindlichkeit schwer zu handhaben. Das v-Monamin läßt sich auch ohne chromatographische Trennung aus dem Gemisch der Nitroverbindungen bequem darstellen. Denn nur das v-Amin reagiert beim Kochen mit Benzaldehyd unter Bildung einer schwer löslichen roten Benzalverbindung,

Eigenschaften der zwei Mononitro-dinaphtylendioxyde.

	Violett	Rot
Farbe, Krystallform, Löslichkeit	Violette Nadeln aus Chlorbenzol	Orangerote Nadeln aus Chlorbenzol
Schmelzpunkt	324—325°	313—315°
Lösung in konz. Schwefelsäure	Blau	Violett
Lösung in Chlorbenzol	Rot mit carminroter Fluorescenz	Orangerot mit gelber Fluorescenz
Adsorptionsfarbe an aktiviertem Aluminiumoxyd	Blauviolett, leicht eluierbar	Rotviolett, schwerer eluierbar
Weiternitrierung mit Salpetersäure, 10Proc. in Nitrobenzol bei 75 bis 80° liefert:	Himbeerrotes, ziegelrotes und violettes Dinitrodinaphtylendioxyd	Himbeerrotes und ziegelrotes Dinitrodinaphtylendioxyd
Reduktion mit Zinn und Salzsäure liefert:	v-Aminodinaphtylendioxyd; gibt schwer lösliche Monoacetylverbindung vom Zersetzungspunkt über 330°; und rote Benzylidenverbindung vom Schmelzp. 236 bis 238°	r-Aminodinaphtylendioxyd; gibt leicht lösliches Diacetylderivat vom Schmelzpunkt 258—259° und bisher keine Benzylidenverbindung

Die entstehenden Amine wollen wir zunächst als v-Amin und r-Amin bezeichnen nach der Herkunft aus violettem oder rotem Mononitrokörper.

während das r-Amin als solches oder in anderer Form in der Mutterlauge bleibt, aus der es noch nicht rein regeneriert werden konnte. Die rote Benzalverbindung läßt sich durch Kochen mit Salzsäure unter Stickstoff quantitativ zum v-Amin spalten. Dieses Amin ist auch durch die Bildung einer schwer löslichen Monoacetylverbindung gegenüber dem r-Amin ausgezeichnet, die sich ebenfalls aus der Mischung der Mononitrokörper erhalten läßt.

Konstitutionsbeweis des v-Amins als 4-Amin.

Die Möglichkeit der Konstitutionsaufklärung für eines der Amine schien durch eine eventuelle Überführbarkeit in das

bekannte 4,4'-Chinon des Dinaphtylendioxyds[1]) zu bestehen. Früher war beobachtet worden, daß sich das Benzoylderivat des 4-Oxy-dinaphtylendioxyds bei der alkalischen Spaltung sehr leicht zum 4,4'-Chinon oxydiert. Deshalb bemühten wir uns, durch saure Hydrolyse von den Aminoverbindungen zu den Oxyverbindungen zu gelangen, da der übliche Weg der Diazotierung und Verkochung nicht befriedigte. Zu unserer angenehmen Überraschung lieferte das v-Amin bei 12-stündiger Behandlung mit 18-proc. Salzsäure im Rohr bei 185° ein Reaktionsprodukt, aus dem sich durch Umküpen etwa 5 Proc. an 4,4'-Chinon gewinnen ließ. Dabei mußte der Luftsauerstoff also bereits eingegriffen haben. Durch Vornahme der Hydrolyse in Gegenwart von Sauerstoff statt Luft konnten wir die Ausbeute in einer Rohrerhitzung auf 20 Proc. steigern, 80 Proc. des Amins bleiben auch so unverändert und geben bei nochmaliger Erhitzung wieder das Chinon. Das 4,4'-Chinon wurde durch Analyse, charakteristische Lösungsfarbe und Fluorescenz in Schwefelsäure und durch Überführung in das gelbe Leukodiacetat identifiziert.

Damit sind die violette Mononitroverbindung und das daraus entstehende Amin als 4-Derivate des Dinaphtylendioxyds erwiesen.

Das r-Amin wird bei einer analogen Säurebehandlung unverändert zurückgewonnen, ist also wesentlich schwerer, wenn überhaupt hydrolysierbar. Der Versuch, dem Substituenten hier eine Stellung zuzuweisen, ist nur unter Berücksichtigung der Eigenschaften der Diaminoverbindungen durchzuführen (vgl. unten).

II. Die Dinitro- und Diaminoverbindungen.

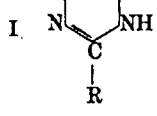
Bei der Besprechung der Tabelle über Mononitroverbindungen wurde bereits darauf hingewiesen, *daß 2 von den erhaltenen 3 Dinitroverbindungen sowohl aus dem violetten wie roten Mononitrokörper entstehen.* Es sind das die Hauptprodukte: der himbeerrote (70—75 Proc.) und der ziegelrote (25—30 Proc.) Dinitrokörper, während ein *violettes Isomeres*

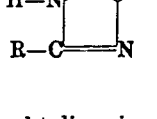
[1]) Bezifferung vgl. S. 118, III.

nur aus dem violetten Mononitrokörper entsteht in 1—2 Proc. Ausbeute.

Daraus folgt, *daß die beiden roten Dinitrokörper nur eine Nitrogruppe in der 4- oder 4'-Stellung enthalten* können, während die andere in jener Stellung stehen muß, die im r-Mononitrokörper schon als erste besetzt worden ist. *Die beiden Hauptprodukte tragen also ihre Nitrogruppen nicht in symmetrischen Stellungen.* Symmetrisch *kann* höchstens der violette Dinitrokörper gebaut sein, und wäre dann die 4,4'-Verbindung. Wegen der geringen Ausbeute an diesem Isomeren ist hier die Überführung des entsprechenden Diamins in das 4-4'-Chinon noch nicht versucht worden.

Für die weiteren Beziehungen gilt folgendes: Wenn der r-Mononitrokörper, der den Substituenten in der unbekannten Stellung x trägt, weiter nitriert wird, entstehen durch Eintritt der zweiten Nitrogruppe in 4 oder 4' die zwei isomeren roten Dinitrokörper. Dieselben entstehen auch der Hauptsache nach, wenn der 4-Mononitrokörper in x bzw. x'-Stellung weiter nitriert wird. Die zwei hauptsächlichen Dinitrokörper müssen sich also dadurch unterscheiden, daß die beiden Nitrogruppen einmal im gleichen, das andere Mal in zwei verschiedenen Naphtalinkernen stehen. Grundsätzlich kommen als x bzw. x' alle gleichwertigen Stellungspaare außer 4,4' in Frage. Aber für 3,3' und 5,5' würde sich bei einem der durch Reduktion entstehenden Diamine die o- bzw. peri-Stellung ergeben. In beiden Fällen wäre bei der Einwirkung von Ameisensäure oder Benzaldehyd ein Ringschluß zu erwarten: bei einem 4,5-Diamin die Bildung eines Perimidins oder „Benzaldehydins" (I); bei einem 3,4-Diamin die Bildung eines Naphtimidazols (II); wobei R = H oder C_6H_5 wäre. So sehr wir

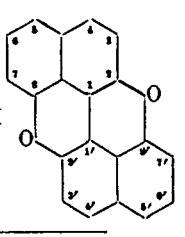




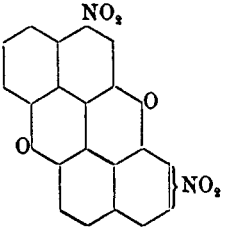
anfangs nach der Analogie beim Naphtalin eine *peri*-Dinitrierung (4,5) (neben der bei uns noch möglichen in 4,5') für wahrscheinlich hielten, so ist doch ein solcher Reaktions-

verlauf sehr zweifelhaft geworden. Denn wir haben von beiden Diaminen Dibenzal- und Diformyl-derivate erhalten und keinerlei Anzeichen für peri- oder o-Ringschlüsse beobachtet. Wenn also für die Naphtalinkerne des Dinaphtylendioxyds dieselben Ringschlußregeln gelten wie für das Naphtalin, so sind die Stellungen 3 und 5 für den Eintritt der 2. Nitrogruppe wahrscheinlich nicht bevorzugt, soweit unsere negativen Resultate mit kleinen Substanzmengen hier etwas schließen lassen. Es bleiben also 6 und 7 übrig, wie wir es in den untenstehenden Formeln IV und V angedeutet haben. Hier nach Analogiegründen die größere Wahrscheinlichkeit von 6 oder 7 abzuwägen ist schwierig, weil über die Nitrierung von Xanthyliumsalzen, die hier sicher vorliegt[1]), nichts bekannt ist. Xanthon selbst wird sowohl in p- wie in m-Stellung zum Brückensauerstoff bromiert[2]), bei kalter Nitrierung mit rauchender Salpetersäure entsteht gar kein 2,3-Derivat wie in der Hitze, sondern ein isomeres, also vielleicht 3,6-Derivat, was für unsere 6-Stellung sprechen würde. Jedenfalls ist keine Xanthonsubstitution in o-Stellung zum Brücken-Sauerstoff nachgewiesen. Die 6-Stellung könnte in unserem Fall auch durch den noch in 2-Stellung (amphi) stehenden Brückensauerstoff begünstigt werden, da 2-Naphtol bekanntlich bei der gewöhnlichen Sulfurierung die 6-Sulfosäure gibt, und 1-Methyl-2-naphtol ebenfalls in 6-Stellung bromiert wird[3]). Aus allen Gründen scheint bei unserer fraglichen Stellung x etwas mehr Wahrscheinlichkeit für die 6-Stellung als für die in 7 oder 5 zu bestehen, ohne daß heute eine Entscheidung möglich wäre.

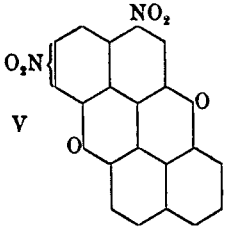
III



IV



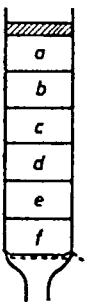
V



[1]) Vgl. S. 113, Anm. 2. [2]) S. Dhar, Soc. 109, 744 (1916).
[3]) Fries u. Hübner, B. 39, 436 (1905).

Die Trennung der 3 Dinitroverbindungen mittels der chromatographischen Analyse ist mühsamer als die der 2 Mononitrokörper, weil sie sich nicht befriedigend mit mäßigen Mengen Chlorbenzol eluieren lassen, sondern aus der Aluminiumoxydsäule herausgehoben und meist 2-mal chromatographiert werden müssen.

Die Eluierbarkeit der Monoverbindungen gestattet aber dafür die Verwendung eines Rohproduktes, das auch noch Beimengungen von Mononitrokörpern, ja unverändertes Dioxyd enthält, wie es z. B. bei dem nach Pfeiffer in Eisessig dargestellten rohen Dinitrokörper der Fall ist. Wenn man in unserer Vorschrift (vgl. S. 137) schon nach $2^1/_2$ Stunden die Nitrierung unterbricht, erhält man in einem bestimmten Zeitpunkt der Elution ein Chromatogramm, in dem die beteiligten Stoffe in verschieden gefärbten Schichten übereinander adsorbiert sind (Arbeitsvorschrift S. 132).



a = ziegelrot, ziegelrotes Dinitrodinaphtylendioxyd.
b = rotviolett: himbeerrotes Dinitrodinaphtylendioxyd.
c = blau: violettes Dinitrodinaphtylendioxyd.
d = rotviolett: rotes Mononitrodinaphtylendioxyd.
e = blauviolett: violettes Mononitrodinaphtylendioxyd.
f = gelb: Dinaphtylendioxyd.

Die Eigenschaften der drei reinen Dinitrokörper sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, ebenso die der zwei Diamine aus ziegelrotem und himbeerrotem Dinitrokörper. Die Reduktion der Dinitroverbindungen gelingt am besten durch Erwärmen mit Zinn und konz. Salzsäure. Die Gewinnung der Diformyl- und Dibenzalverbindungen aus den Diaminen geschieht durch Kochen mit den Komponenten. Die beiden Bis-phtaliminoverbindungen sind von dem synthetisch gewonnenen eigelben 4,4'-Derivat verschieden[1]).

[1]) Vgl. 2. Mitt. S. 59.

Eigenschaften der drei Dinitrodinaphtylendioxyde und zweier Diamine.

	Dinitrodinaphtylendioxyd		
	Himbeerrot	Ziegelrot	Violett
Farbe, Krystallform und Löslichkeit	Himbeerrote, lange Nadeln mit gerader Auslöschung aus Chlorbenzol	Ziegelrote feine Nädelchen und Spieße mit meist schiefer Auslöschung aus Chlorbenzol	Violette Nadeln, aus Chlorbenzol
Schmelzpunkt	310°; ab 285° Sintern	Über 300° nach vorherigerDunkelfärbung	Über 320° nach vorheriger Dunkelfärbung
Lösung in konz. Schwefelsäure	Blau	Rotviolett	Blau
Adsorptionsfarbe an Al_2O_3	Rotviolett	Ziegelrot	Blau
Diamin aus	himbeerrotem	ziegelrotem	Dinitrokörper
Lösungsfarbe in			
Chlorbenzol	Gelbbraun	Goldgelb	
Pyridin + PbO_2.kalt	Grün	Braun	
Konz. H_2SO_4, kalt	Blau	Blau	
Konz. H_2SO_4, heiß	Grün	Unverändert	
Konz. HCl	Unlöslich Hellbraun	löslich, Blau wenn etwas oxydiert	
Dibenzalderivat			
Farbe und Schmelzpunkt	Rot, 285°	Braun, 314°	
Konz. H_2SO_4	Blau	Rotviolett	
Diformylderivat	Gelb	Grünlichbraun	

Auf S. 142 des Versuchsteiles sind noch höhere Nitrierungsprodukte des Dinaphtylendioxyds besprochen. Das beschriebene Trinitroderivat, das allerdings durch Umkrystallisation von beigemengten Dinitrokörpern befreit werden mußte, ist chromatographisch einheitlich, Adsorptionsfarbe violett. Vielleicht vereinfachen sich hier die Substitutionsverhältnisse, indem aus den Dinitroverbindungen 4,x und 4,x′ derselbe Trinitrokörper 4,4′·x entsteht. Auch der 1-mal umkrystallisierte Tetranitrokörper ist chromatographisch einheitlich, so daß als Substitutionsstellen 4,4′ und x,x′ wahrscheinlich sind.

Im Anhang des Versuchsteiles ist die mit Alfred Rieche und Paul von Miller bearbeitete Nitrierung des 4,4′-Chinons

des Dinaphtylendioxyds besprochen: eine Di- und Trinitroverbindung und ein grünes Diaminochinon, dessen gelbe Leukoverbindung substantiv auf Baumwolle zieht. Die Beurteilung der Substitutionsstellen ist hier noch nicht möglich.

Versuche zu A.

Die Benzoylierung des Dinaphtylendioxyds.

a) *Die Darstellung des Dibenzoylkörpers.*

Zu 14 g Dinaphtylendioxyd ($^1/_{20}$ Mol) und 18 g Benzoylchlorid (mehr als $^2/_{20}$ Mol), die in 310 ccm Chlorbenzol gelöst bzw. suspendiert waren, wurden 17 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid unter Turbinieren in 2 Anteilen gegeben. Nach dem Hinzufügen des Aluminiumchlorids trat sogleich Blaufärbung ein. Innerhalb 3 Stunden wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 132° erhöht. Unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung wurde das Gemisch etwas zäher und färbte sich dunkelviolett. Es wurde noch $2^1/_2$ Stunden bei 132° gerührt. Nach der Zersetzung mit Eis-Salzsäure wurde das Chlorbenzol mit Wasserdampf abgetrieben, dann das gelbe Reaktionsprodukt wieder mit Salzsäure ausgekocht. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde ein von Aluminiumchlorid freies, gelbes bereits krystallines Produkt erhalten, das mit heißem Benzol extrahiert wurde. Es wurden so 20,5 g Rohprodukt (= 83 Proc.) erhalten. Die Benzolauszüge enthielten Dinaphtylendioxyd und Monobenzoylkörper, dessen besondere Darstellung unten beschrieben wird.

Das Rohprodukt wurde aus viel Trichlorbenzol umkrystallisiert, wobei 13 g (= 50 Proc.) ziemlich reines Produkt erhalten wurden (Schmelzp. 319°). Nach weiterem Umkrystallisieren einer Teilmenge aus viel Trichlorbenzol, Pyridin und dann Phenetol wurde ein konstanter Schmelzpunkt von 324° erhalten (Corbellini und Vietti 318°, a. a. O.). Der lebhaft gelb gefärbte Körper krystallisiert in Nadeln, die fast gerade auslöschen.

3,608 mg Subst.: 10,981 mg CO_2, 1,088 mg H_2O.

$C_{34}H_{18}O_4$ Ber. C 83,25 H 3,69 Gef. C 83,00 H 3,37.

Mol.-Gew.: 4,4304 g Chlorbenzol ($K = 4023$); 14,684 mg Substanz $\Delta T = 0{,}026°$.

$C_{34}H_{18}O_4$ Ber. M 490,1 Gef. M 512,8.

Dibenzoyldinaphtylendioxyd sublimiert beim trockenen Erhitzen im Proberöhrchen, wobei geringe Zersetzung eintritt. Der Körper ist in Petroläther vom Siedep. 80°, in Alkohol und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich, in Chloroform, Eisessig und Benzol in der Hitze etwas löslich, in höheren Benzolhomologen, in Chlor- und Nitrobenzol und ferner in Pyridin in der Hitze leicht löslich. Die Lösungen des Dibenzoylkörpers

sind gelb gefärbt und fluorescieren grün, während z. B. Dinaphtylendioxyd in Benzol blaue Fluorescenz zeigt. Chlorbenzol und Pyridin sind zur Umkrystallisation besonders geeignet. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit blauer Farbe, die nach einiger Zeit in violett übergeht. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich wieder der gelbe Körper aus.

b) *Bromierung des Dibenzoylkörpers.*

4 g auf einem Teller feinverteiltes Dibenzoyldinaphtylendioxyd blieben einige Tage im Brom-Exsiccator stehen. Sobald die gelbe Substanz mit den Bromdämpfen in Berührung kam, trat Schwarzfärbung ein. Wahrscheinlich bildet sich ein Bromadditionsprodukt. Das schwarze Produkt wird mit heißem Alkohol behandelt, um überschüssiges Brom wegzunehmen. Der Körper färbt sich hierbei wieder gelb. Nach dem Umkrystallisieren aus reichlich Chlorbenzol blieben 3,5 g gelber Körper zurück. Der zur Analyse verwendete Teil wurde aus viel Pyridin, aus Chinolin und Chlorbenzol umkrystallisiert.

Der Körper sintert bei 400° zusammen und krystallisiert in schief auslöschenden Nadeln. Wie die angeführte Analyse zeigt, handelt es sich hauptsächlich um ein tetrabromiertes Dibenzoylprodukt, das noch durch niedriger bromierte Produkte verunreinigt ist. Eine scharfe Trennung der verschieden bromierten Körper dürfte wegen der ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse nicht leicht durchführbar sein.

5,608, 5,473 mg Subst.: 10,539, 10,310 mg CO_2; 1,000, 0,905 mg H_2O. — 0,1513 g Subst.: 0,1361 g AgBr.

$C_{34}H_{14}O_4Br_4$	Ber.	C 50,64	H 1,75	Br 39,67
	Gef.	„ 51,21, 51,38	„ 2,00, 1,85	„ 38,28.

c) *Die Darstellung des Monobenzoylkörpers.*

14 g Dinaphtylendioxyd ($^1/_{20}$ Mol) werden in 300 ccm Chlorbenzol gelöst bzw. suspendiert und mit 7 g ($^1/_{20}$ Mol) Aluminiumchlorid in 2 Anteilen versetzt. In die turbinierte Mischung läßt man innerhalb 7 Stunden 7 g Benzoylchlorid ($^1/_{20}$ Mol), die in 50 ccm Chlorbenzol gelöst sind, eintropfen. Bei Zugabe des Benzoylchlorids färbt sich das vorher grüne Reaktionsgemisch blau und gleichzeitig tritt HCl-Entwicklung, besonders bei Temperatursteigerung auf 50° ein. Im ganzen wurde $14^1/_2$ Stunden bei 10° und $^1/_2$ Stunde bei 50° gerührt. Nach der Behandlung mit Eis–Salzsäure, dem Abtreiben des Lösungsmittels mit Wasserdampf, dem Auskochen mit Salzsäure (1 : 1) und Wasser wurde ein brauner Körper erhalten, der zur Entfernung von unverändertem Dinaphtylendioxyd

mit Petroläther (80°) extrahiert wurde. Auf diese Art konnten 16 g Rohprodukt (= 85 Proc. Rohausbeute) erhalten werden. Das Rohprodukt ist bereits krystallin. Der Körper wurde 1-mal aus viel Benzol und 3-mal aus Eisessig umkrystallisiert. Er hatte einen konstanten Schmelzpunkt von 252° und bildete schief auslöschende Prismen.

4,864 mg Subst.: 14,997 mg CO_2, 1,673 mg H_2O.

$C_{27}H_{14}O_3$ Ber. C 83,92 H 3,65 Gef. C 84,09 H 3,85.

Mol.-Gew.: 5,952 g Chloroform ($K = 3880$); 15,369 mg Substanz $\Delta T = 0{,}024°$.

Ber. M 386,1 Gef. M 390,6.

Der Körper ist in siedendem Petroläther (von 80°) wenig löslich, in Chloroform, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff kalt wenig, heiß jedoch ziemlich löslich; in Chlorbenzol, Pyridin und anderen höher siedenden Lösungsmitteln leicht löslich. Die Lösungen sind dunkelgelb bis braun und fluorescieren stark grün. Beim Lösen in konz. Schwefelsäure treten im ersten Augenblick violette, dann blaue Farbtöne auf. Behandelt man in Eisessig gelöstes Monobenzoylprodukt in der Siedehitze mit Eisessig–Brom-Lösung, so entsteht ein Gemisch verschiedener hochbromierter Derivate, das aus Xylol in gelben Nadeln auskrystallisiert.

d) *Mono-o-brombenzoyl-dinaphtylen-dioxyd.*

14 g Dinaphtylendioxyd ($^1/_{20}$ Mol) werden mit 8 g feingepulvertem Aluminiumchlorid in 250 ccm Chlorbenzol suspendiert. Im Laufe 1 Stunde läßt man zu der grünen, turbinierten Mischung eine Lösung von 10 g (= $^1/_{20}$ Mol) o-Brombenzoylchlorid in 50 ccm Chlorbenzol tropfen. Man rührt das Gemisch noch 6 Stunden bei einer Temperatur von 70°. Die Masse wird dabei ziemlich zäh und färbt sich blau bis dunkelviolett. Nach der üblichen Zersetzung und Aufarbeitung wurden 20,2 g braunes Rohprodukt, das sind 87 Proc. der Theorie erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Chlorbenzol und Pyridin erhält man Prismen und spindelförmige Krystalle vom Schmelzp. 308°. Sehr rein kann der Körper durch Sublimation i. Hochv. erhalten werden. Er sublimiert bei einer Temperatur von 270—280° und einem Druck von 0,5 mm fast vollständig.

Mono-o-brombenzoyl-dinaphtylen-dioxyd ist in Petroläther unlöslich; in Benzol, Chloroform und Eisessig besonders in der Siedehitze löslich. Die Lösungen sind gelbbraun und zeigen grüne Fluorescenz. Konz. Schwefelsäure löst den Körper mit blauer bis violetter Farbe.

e) *Di-o-brombenzoyl-dinaphtylen-dioxyd.*

Zu 14 g (= $^1/_{20}$ Mol) Dinaphtylendioxyd und 23 g (mehr als $^2/_{20}$ Mol) o-Brombenzoylchlorid, die in 200 ccm Chlorbenzol gelöst waren, wurden

15 g (über $^2/_{10}$ Mol) Aluminiumchlorid in 2 Anteilen hinzugefügt. Nach 1-stündigem Rühren in der Kälte wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches bis auf 130° erhöht. Es trat wieder lebhafte HCl-Entwicklung ein, und die Masse färbte sich blau, dann dunkelviolett. Nach 2-stündigem langem Rühren bei 132° wurde die Zersetzung mit Eis-Salzsäure und die weitere übliche Aufarbeitung vorgenommen. Das trockne gelbe Produkt wurde hierauf mit kaltem Benzol ausgeschüttelt. Es konnte so nach einer Umkrystallisation aus Chlorbenzol 16 g gelbes Produkt erhalten werden (Schmelzp. 325—328°). Durch wiederholtes Umkrystallisieren einer kleinen Menge aus Chlorbenzol, Pyridin und Xylol wurde der reine Körper vom Schmelzp. 346° erhalten.

4,576 mg Subst.: 10,363 mg CO_2, 1,074 mg H_2O. — 0,1234 g Subst.: 0,0712 g AgBr.

$C_{31}H_{16}O_4Br_2$	Ber.	C 62,97	H 2,48	Br 24,66
	Gef.	„ 62,95	„ 2,63	„ 24,56.

Der Körper ist etwas leichter löslich als das entsprechende bromfreie Dibenzoylprodukt. Er ist in Petroläther von 80° kaum, in Benzol, Chlorbenzol und Pyridin jedoch in der Siedehitze leicht löslich. Die Lösungen sind ebenfalls gelb und fluorescieren grün. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit blauer, dann violetter Farbe.

Die Darstellung des reinsten Körpers vom Schmelzp. 346° ist verlustreich und zeitraubend, denn es sind immer Spuren des Mono-o-brombenzoylkörpers als Verunreinigung vorhanden. Dieser läßt sich, da seine Löslichkeit vom Diprodukt nur wenig verschieden ist, nur sehr schwer abtrennen. Geringe Mengen des Monokörpers bewirken aber eine erhebliche Depression des Schmelzpunktes. Zu den Ringschlußversuchen wurden meistens Fraktionen vom Schmelzp. 326—329° verwendet. Wie eine Brombestimmung zeigte, bestehen diese noch fast ausschließlich aus Di-o-brombenzoylprodukt.

Darstellung der Benzoylenverbindungen aus den o-bromierten Benzoylderivaten des Dinaphtylendioxyds.

a) *Versuche mit Aluminiumchlorid.*

2 g Di-o-brombenzoylendinaphtylendioxyd (Schmelzp. 326—329°), die mit 10 g feingepulvertem Aluminiumchlorid gut durchmischt waren, wurden in einem weiten Reagenzglas mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr in einem Paraffinbad auf 180° erhitzt; das Gemisch sinterte bei 140° bereits zusammen und färbte sich violett. Eine lebhafte Bromwasserstoffentwicklung trat ein. Die Temperatur wurde 3 Stunden lang auf 180° erhalten. Nach dem Zerschlagen des Rohres wurde die dunkelviolette pulverisierte Schmelze mit Salzsäure und Wasser zersetzt. Es blieben nach wiederholtem abwechselnden Auskochen mit Salzsäure, Wasser und

Lauge 1,6 g eines braunroten Körpers zurück. Der Körper wurde aus Chloroform, worin er sich mit rotbrauner Farbe fast vollkommen löst, umgefällt (1,4 g). Da eine Probe, die sich aus Pyridin mikrokrystallin ausschied, noch halogenhaltig war, wurden diese Versuche nicht weiter fortgesetzt.

Ein unter ähnlichen Bedingungen ausgeführter Backversuch mit Aluminiumchlorid am bromierten Dibenzoylkörper ergab als Hauptprodukt einen dunkelvioletten Körper. Dieser Körper ist in Chloroform unlöslich, in Pyridin in der Siedehitze etwas löslich und in siedendem Chinolin löslich. Aus Chinolin läßt er sich mikrokrystallin erhalten. Er ist ebenfalls halogenhaltig. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit blaugrüner Farbe.

b) *Mono-benzoylen-dinaphtylendioxyd.*

In einem Jenaer Kolben mit aufgesetztem Steigrohr wurden 2 g Mono-o-brombenzoyl-dinaphtylendioxyd, 60 ccm Chinolin und 4 g gepulvertes Ätzkali 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt; die gelb gefärbte grün fluorescierende Lösung nahm, sobald die Siedetemperatur des Chinolins erreicht war, orange bis rote Farbtöne an. Beim Abkühlen krystallisierte bereits ein Teil des Ringkörpers in Form roter Nadeln aus. Durch Wasserdampfdestillation wurde aus dem Reaktionsgemisch das Chinolin entfernt. Die tiefrote, stark alkalische Suspension wurde hierauf filtriert, das zurückbleibende alkaliunlösliche Rohprodukt wurde noch einige Male mit heißer verdünnter Natronlauge behandelt, um die letzten alkalilöslichen Bestandteile herauszulösen. Aus den vereinten alkalilöslichen Filtraten konnte durch Salzsäure ein brauner Körper ausgeflockt werden, der nicht weiter untersucht wurde.

Der alkaliunlösliche Rückstand wurde nach abwechselndem Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Wasser, getrocknet. Es wurden 1,3 g Rohprodukt (= 78,7 Proc.) erhalten, die beim Umkrystallisieren aus Chlorbenzol auf 0,75 g zusammenschmolzen. Da eine aus Pyridin und Xylol umkrystallisierte Probe noch aschehaltig war, wurde der Körper durch eine Sublimation gereinigt. Der Körper sublimierte bei einer Temperatur von 280—300° und einem Druck von 0,5—1 mm vollkommen in Blättchen. Er krystallisiert aus Chlorbenzol, Pyridin und Xylol in feinen Nadeln, die schief auslöschen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen tritt ab 315° geringe

Sublimation ein. Bei 323° schmilzt er zu einer zähen braunroten Masse zusammen.

4,287 mg Subst.: 13,248 mg CO_2, 1,296 mg H_2O.

$C_{27}H_{18}O_3$ Ber. C 84,35 H 3,15 Gef. C 84,28 H 3,38.

Monobenzoylen-dinaphtylendioxyd ist in siedendem Eisessig und Benzol etwas löslich. Es löst sich ferner in siedendem Chloroform; in Pyridin, Chlorbenzol, Xylol oder Chinolin ist es heiß leicht löslich. Seine rhodaminroten Lösungen zeigen orange bis gelbe Fluorescenz. Spuren des Körpers lösen sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, größere Mengen mit blauer Farbe. Die Lösungen in Schwefelsäure zeigen deutlich rotbraune Fluorescenz. Mit Phenylhydrazin in Eisessig tritt keine Reaktion ein, wohl aber durch Zink in Eisessig, wobei die Farbe nach gelb umschlägt.

c) *5,4,5',4'-Dibenzoylen-dinaphtylendioxyd.*

2 g Di-o-brombenzoylkörper (Schmelzp. 326—329°) wurden mit 6 g gepulverten Ätzkalis in Chinolin zum Sieden erhitzt. Bei der Siedetemperatur des Chinolins schlug die gelbe Farbe der Lösung nach scharlachrot um. Nach 2 Stunden wurde das Chinolin mit Wasserdampf abgetrieben. Das nach dem Abdampfen erhaltene alkaliunlösliche Produkt wurde mehrmals mit Lauge, Wasser und Säure ausgekocht und dann getrocknet: 1,3 g. Bei anderen Versuchen war die Ausbeute an alkaliunlöslichen Körper meist schlechter. Aus den tiefroten alkalischen Filtraten wurde durch Salzsäure ein amorpher brauner Körper gefällt, der fast halogenfrei und auch in Soda löslich ist.

Die Aufarbeitung des alkaliunlöslichen Rohproduktes geschah wie folgt:

1,8 g des Rohproduktes wurden, um alle niedrig molekularen Bestandteile herauszulösen mit siedendem Pyridin behandelt. Nach dem Abfiltrieren der schmutzigroten Pyridinlösung blieb ein Rückstand von 0,8 g zurück.

Durch wiederholtes Erhitzen kleiner Mengen mit Chinolin konnte der Körper zum großen Teil in Lösung gebracht werden. Aus der konz. Chinolinlösung schied er sich außerordentlich langsam und unvollkommen mikrokrystallin aus. Die Substanz enthielt aber wegen des mitgeführten Silikates stets Asche und ergab keine befriedigenden Analysenwerte. Erst als eine Sublimation durchgeführt wurde, war der Körper analysenrein.

Die bei 460°/0,05 mm ausgeführte Sublimation lieferte aber sehr mäßige Ausbeuten. Es wurden nur bis zu 0,1 g reines Produkt erhalten.

4,585, 4,758 mg Subst.: 14,145, 14,655 mg CO_2, 1,196, 1,573 mg H_2O.

$C_{34}H_{14}O_4$	Ber.	C 83,93	H 2,88
	Gef.	„ 84,14, 84,00	„ 2,92, 3,70.

Der sublimierte Dibenzoylenkörper besteht aus roten prismatischen Krystallen, die schief auslöschen und erst bei schwacher Rotglut zusammensintern. Er ist nur in ganz hochsiedenden Lösungsmitteln wie Chinolin, Nitrobenzol und Trichlorbenzol in der Hitze schwer löslich. Spuren lösen sich in konz. Schwefelsäure in grüner Farbe, größere Mengen mit blaugrüner Farbe und rotbrauner Fluorescenz. Aus seiner Lösung in Schwefelsäure kann der Körper durch Wasser wieder gefällt werden. Durch Natronlauge und Hyposulfit läßt er sich nicht verküpen, auch nicht bei Pyridinzusatz. Beim Erhitzen mit Eisessig und Zink wird er zu einer gelben Verbindung reduziert.

5,4,5',4'-Dibenzoylendinaphtylendioxyd aus Benz-2'-oxybenzanthron.

Eine Mischung aus 1,5 g Bz-2'-oxybenzanthron und 5 g Kupferoxyd wird mit 5 ccm Nitrobenzol angepastet und innerhalb 3 Stunden von 200—310° erhitzt. Die erkaltete schwarze Schmelze wird wiederholt mit mäßig konz. Natronlauge ausgekocht. Dabei findet nur geringe Lösung von nicht umgesetztem Ausgangsprodukt und eventuell entstandenem Dioxydibenzanthronyl statt. Das Rohprodukt wird etwa 24 Stunden lang mit o-Dichlorbenzol extrahiert. Das abtropfende Dichlorbenzol ist anfangs schmutzigrot, gegen Ende der Extraktion braungelb gefärbt. Aus der erkalteten o-Dichlorbenzollösung scheidet sich ein amorpher rotbrauner Körper aus.

Hierauf wird das Rohprodukt mit Chinolin extrahiert. Der erste Extrakt ist schmutzig und wird verworfen, da keine krystalline Ausscheidung erhalten werden kann. Bei der weiteren Extraktion mit Chinolin tropft eine rotgefärbte Lösung mit bläulichem Stich ab. Aus dieser Lösung krystallisiert das Dibenzoylendinaphtylendioxyd in rotvioletten Nadeln aus. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 0,2—0,3 g (= 13—20 Proc. d. Th.).

4,560, 5,046 mg Subst.: 14,061, 15,507 mg CO_2, 1,263, 1,385 mg H_2O.

$C_{34}H_{14}O_4$	Ber.	C 83,94	H 2,90
	Gef.	„ 84,10, 83,81	„ 3,10, 3,07.

Der Körper zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt und sintert bei schwacher Rotglut zusammen. Er ist nur in ganz hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Chinolin, Nitrobenzol, Trichlorbenzol und Benzylalkohol bei Siedetemperatur sehr schwer löslich. Die Lösungen sind blaurot und zeigen orange Fluorescenz. Spuren lösen sich in *konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, größere Proben mit blaugrüner Farbe (Durchsicht) und rotbrauner Fluorescenz* (Aufsicht). Aus seiner Lösung in Schwefelsäure kann der Körper durch Wasser wieder ausgefällt werden. Durch Natronlauge und Hyposulfit läßt er sich nicht verküpen, auch nicht bei Pyridinzusatz. Beim Erhitzen mit Eisessig und Zink wird er zu einer gelben Verbindung reduziert.

Dieser Körper ist also mit dem oben aus o-bromiertem Dibenzoyl-dinaphtylendioxyd durch HBr-Abspaltung dargestellten Produkt identisch.

Diphtaloylsäure des Dinaphtylendioxyds.

Darstellung. In die Suspension von 14,1 g Dinaphtylendioxyd und 18,5 g feingepulvertem Phtalsäureanhydrid in Chlorbenzol trägt man unter Rühren auf einmal 17 g feingepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid ein. Dann erhitzt man im Ölbad zum Sieden und hält 1 Stunde lang bei dieser Temperatur. Am Anfang ist die Farbe der Lösung grün, am Schluß violett. Während des Versuches entweicht HCl-Gas. Die erkaltete Reaktionsmasse gießt man auf Eis und konz. Salzsäure und treibt mit Wasserdampf das Chlorbenzol ab. Der braune Rückstand wird zuerst mit Salzsäure (1 : 3), dann mit Wasser ausgekocht. Das Rohprodukt wird aus einer in einen Schliff-Erlenmeyer-Kolben eingehängten Soxhlethülse aus Pyridin umkrystallisiert. Im Trockenkreuz bei 132° (Siedepunkt des Chlorbenzols) gibt die Dinaphtylendioxyddiphtaloylsäure ihre 2 Moleküle Krystallpyridin ab. Dann wird die braungefärbte Säure mit Chlorbenzol etwa 1 Stunde lang unter Rückfluß erhitzt, heiß abfiltriert, mit Chlorbenzol nachgewaschen und bei 100° getrocknet. Ausbeute an reiner, gelb gefärbter Dicarbonsäure 6 g.

5,078 mg Subst.: 13,990 mg CO_2, 1,500 mg H_2O. — 0,1291 g Subst.: 0,3529 g CO_2, 0,0375 g H_2O.

$C_{36}H_{18}O_8$	Ber.	C 74,74	H 3,11
	Gef.	„ 75,14, 74,55	„ 3,31, 3,25.

Pyridinverbindung:

0,1752 g Subst.: 0,4813 g CO_2, 0,0651 g H_2O.

$C_{36}H_{18}O_8 + 2C_5H_5N$

Ber. C 75,00 H 3,84 Gef. C 74,93 H 4,15.

Die getrocknete Säure hat den Zersetzungspunkt über 330°. Sie ist in Benzol wie Chlorbenzol in der Hitze unlöslich; Eisessig und Trichlorbenzol lösen kalt nicht, heiß sehr schwer. Die Lösungen der Dicarbonsäure fluorescieren wie die des Dinaphtylendioxyds. Konz. Schwefelsäure löst zunächst violett, dann grün.

Anhydrid der Diphtaloylsäure.

Die Darstellung erfolgt durch 2-stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid. Die Dicarbonsäure geht bei einem Mengenverhältnis von einem Teil Säure auf 15 Teile Essigsäureanhydrid nur zum geringsten Teil in Lösung, ebensowenig das gebildete Anhydrid. Die Ausbeute ist aber doch quantitativ. Das Anhydrid hat grünlich-gelbe Farbe, und wird zur Reinigung aus Chlorbenzol am Soxhlet umkrystallisiert. Gelbe mikrokrystalline Blättchen mit Doppelbrechung. In konz. Schwefelsäure löst es sich zunächst blauviolett, die Farbe schlägt einige Minuten später nach Grün um. Der Schmelzpunkt liegt über 330° [1]).

0,1428 g Subst.: 0,402 g CO_2, 0,412 g H_2O.

$C_{36}H_{16}O_7$ Ber. C 77,14 H 2,86 Gef. C 76,80 H 3,22.

Dinitroderivat der Diphtaloylsäure.

Ein Teil Diphtaloylsäure wird mit 20 Teilen 50-proc. Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,32) so lange unter Rückfluß gekocht, bis der aufgeschlämmte gelbe Körper sich in einen roten verwandelt hat (etwa $^1/_2$ Stunde). Es wird mit Wasser verdünnt und abfiltriert. Das gebildete Nitroprodukt wird zuerst mit Chlorbenzol extrahiert. Es gehen geringe Mengen von Verunreinigungen in Lösung. Der Rückstand wird dann mit Pyridin extrahiert. Da der Körper aus der Pyridinlösung nicht mehr ausfällt, wird das Lösungsmittel abdestilliert, wobei das etwas dunklere Pyridinsalz hinterbleibt, das durch Kochen in Natronlauge zerlegt wird. Der dann mit Salzsäure ausgefällte Körper ist rotbraun, der Schmelzpunkt liegt über 330°, die Ausbeute beträgt 90 Proc. In Chlorbenzol ist die Säure nahezu unlöslich. Fluorescenz

[1]) 1927 nicht weiter im Kupferblock geprüft.

zeigen die Lösungen keine mehr. In konz. Schwefelsäure löst sich die Dinitrodiphtaloylsäure mit blutroter Farbe, die in der Kälte bestehen bleibt. Die N-Bestimmung stimmt für die Diphtaloylsäure mit 2 Nitrogruppen:

0,125 g Subst.: 5,0 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{36}H_{16}O_{12}N_2$ Ber. N 4,19 Gef. N 4,37.

Versuch zur Wasserabspaltung aus der Dinaphtylendioxyd-diphtaloylsäure mit Benzoylchlorid und Schwefelsäure.

In einer Mischung von 5 ccm Benzoylchlorid und 10 ccm Trichlorbenzol löst man in der Kälte 2 Tropfen konz. Schwefelsäure. Dann gibt man 0,5 g Dinaphtylendioxyd-diphtaloylsäure hinzu und hält 1 Stunde lang im schwachen Sieden. Schon während des Erhitzens scheidet sich ein brauner Körper ab, dessen Ausbeute nach dem Trocknen 0,42 g beträgt, und der unlöslich in allen Lösungsmitteln und nicht verküpbar ist. Die braune Lösung wird i.V. eingeengt und mit Petroläther ausgefällt. Ausbeute an Rohprodukt 0,04 g. Zur Reinigung wird in viel Chlorbenzol gelöst und i. V. der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert. Das ausgeschiedene Produkt ist von dunkelbrauner Farbe, aber nicht krystallin. Auch die Vakuum-Sublimation gelang bisher nicht.

Lösungsfarbe in kalter konz. Schwefelsäure grün. In Eisessig und Benzol kalt unlöslich, heiß schwer löslich. Trichlorbenzol löst kalt schwer, heiß leicht. In Pyridin schon in der Kälte leicht löslich. Der Körper ist unlöslich in verdünnter Natronlauge, mit 1-proc. Natronlauge und Hyposulfit gibt er sofort eine klare dunkelrote Küpe. Auch heiße alkoholische Kalilauge löst nicht, so daß die Annahme von Oxygruppen kaum möglich ist. Denn auch Borsäure gibt beim Eintragen in die grüne Lösung der Substanz in konz. Schwefelsäure keine Farbänderung, ebensowenig bei Zugabe zur braunen Lösung in kochendem Essigsäureanhydrid.

Zwei Präparate verschiedener Darstellung gaben folgende übereinstimmenden Analysen:

4,872, 5,226 mg Subst.: 13,295, 14,280 mg CO_2, 1,330, 1,380 mg H_2O.

$C_{36}H_{12}O_8$	Ber.	C 75,52	H 2,11
$C_{36}H_{14}O_8$	,,	,, 75,26	,, 2,46
	Gef.	,, 74,66, 74,67	,, 3,06, 2,96.

Die angeführte Bruttoformel, $C_{36}H_{12}O_8$, ist die eines 4,4'-Chinons des Diphtaloyl-dinaphtylen-dioxyds (Formel 12). Die Analysen würden ja etwa um 0,3 Proc. besser auf eine um 2H reichere Formel stimmen, aber nach dem Verhalten gegen alkoholisches Kali usw. kann kein Oxyanthrachinon vorliegen. Auch der Annahme von zwei cyclischen Halbacetalgruppen zur Unterbringung des Wasserstoffs in einer Dioxydiphtaloylsäure widerspricht die Beständigkeit gegen alkoholisches Kali. Wir haben die Verbindung vorerst nicht weiter untersucht, da wir das erstrebte Diphtaloylderivat auf etwas anderem Wege wie folgt erhielten.

5,6,5',6'-Diphtaloyl-dinaphtylendioxyd (Formel 12).

Zu einer Mischung von 10 ccm Trichlorbenzol und 5 ccm Benzoylchlorid gibt man 0,5 g Dinaphtylendioxyd-diphtaloylsäure und 0,2 g Phosphorpentoxyd und hält 1 Stunde lang im schwachen Sieden. Während des Erhitzens scheidet sich ein braunschwarzer Körper ab, dessen Ausbeute nach dem Trocknen 0,4 g beträgt. Die von diesem Körper abfiltrierte braune Lösung wird i. V. eingeengt und mit Petroläther gefällt. Ausbeute an Rohprodukt 0,06 g. Dann wird mit 1-proc. NaOH erschöpfend ausgekocht und der Rückstand mit heißem Wasser mehrmals gewaschen. Von 2,5 g Rohprodukt gingen durch dieses Auskochen 0,6 g in Lösung; die restlichen 1,9 g wurden im Vakuumexsiccator getrocknet und mit Chlorbenzol aus einer in einen Schliff-Erlenmeyer-Kolben eingehängten Soxhlethülse erschöpfend extrahiert. Aus der tiefroten Lösung wurden nach dem Erkalten 50 mg reines, krystallisiertes, dunkelbraunes Diphtaloyl-dinaphtylendioxyd gewonnen.

Aus Trichlorbenzol umkrystallisiert, bildet die Verbindung unter dem Mikroskop kurze Stäbchen. Zersetzungsp. 320—330° unter vorherigem Dunkelfärben und Erweichen. Lösungsfarbe in kalter konz. Schwefelsäure blau. In Pyridin und Chlorbenzol kalt schwer löslich, heiß leicht löslich. Trichlorbenzol kalt mäßig löslich, heiß sehr leicht löslich. Eisessig und Benzol lösen kalt nicht, heiß schwer. Mit Natronlauge und Hyposulfit gibt der Körper eine dunkelrote Küpe.

5,016, 5,054 mg Subst.: 14,625, 14,730 mg CO_2, 1,330, 1,350 mg H_2O.

$C_{38}H_{14}O_6$	Ber.	C 79,70	H 2,60
	Gef.	„ 79,56, 79,52	„ 2,97, 2,99.

Eine Ausfärbung des Diphtaloyl-dinaphtylendioxydes wurde nach der Vorschrift für Indanthrenblau RS (837) 4-proc. bei 50—60° auf Baumwolle gefärbt und kochend geseift. Die Leukoverbindung zieht auf und gibt bei der Rückoxydation an der Luft eine rötlichbraune, nicht sehr tiefe Färbung.

Versuche zu B.

1. Mononitrierung des Dinaphtylendioxyds (H. Rath).

In Chlorbenzol: 10 g feingepulvertes Dinaphtylendioxyd werden in 50 ccm Chlorbenzol bei Zimmertemperatur (20°) auf-

geschlämmt, und unter kräftigem mechanischem Rühren mit 40 ccm 13-proc. Salpetersäure versetzt. Das Dinaphtylendioxyd färbt sich innerhalb weniger Minuten grün, und ballt sich schließlich zu einem schwarzgrünen Kuchen zusammen. Man fügt 35 ccm Chlorbenzol hinzu, damit sich das Reaktionsgemisch weiterhin gut rühren läßt, wobei dasselbe allmählich eine blauviolette Farbe annimmt. Nach 20 Minuten wird die Nitrierung unterbrochen, indem man 100 ccm Petroläther vom Siedep. 40° zu dem Reaktionsgemisch fügt und sofort abfiltriert. Das blauviolette Rohprodukt wird mit viel Wasser, Alkohol und Petroläther gewaschen und dann bei 50—60° getrocknet. Das trockene Material wird etwa 8—10-mal mit je 400 ccm Leichtbenzin vom Siedep. 50—70° ausgekocht, um unveränderte Ausgangssubstanz zu entfernen. Das so gereinigte blauviolette Produkt wird aus Chlorbenzol umkrystallisiert, wobei 7—8 g violett aussehendes Mononitrodinaphtyleudioxyd vom Schmelzpunkt 258—260° erhalten werden.

2. Die zwei isomeren Mononitrokörper des Dinaphtylendioxyds (K. Schuler).

1 g des Gemisches wird in 800 ccm trockenem Chlorbenzol heiß gelöst und die erhaltene Lösung langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt. Zur Entfernung einer etwaigen Ausscheidung von Mononitroprodukt wird dieselbe filtriert und auf 1 kg aktiviertem Aluminiumoxyd chromatographiert.

Nachdem die rote Lösung einige Zentimeter in die Adsorptionssäule eingedrungen ist, treten die nicht scharf voneinander abgegrenzten Zonen auf, wie sie in der Skizze auf S. 119 angegeben sind.

Wenn die ganze Lösung aufgetropft ist, wird zuerst die gelbe Zone mit frischem Chlorbenzol ausgewaschen; dann folgt die blauviolette Zone mit phenolphtaleinroter Farbe. Beim Einengen i. V. erhält man *das violette Mononitrodinaphtylendioxyd* in langen violetten Nadeln.

Die Aluminiumoxydsäule wird jetzt mit absolutem Alkohol gewaschen und unter Ausschluß von Feuchtigkeit trocken abgesaugt. Die rot gefärbte Zone wird aus der Röhre entfernt, mit heißem Chlorbenzol abgesaugt und mit dem gleichen Lösungsmittel heißgewaschen, bis das Aluminiumoxyd praktisch weiß erscheint. Die orangerote Chlorbenzollösung wird i. V. eingeengt, wobei *das rote Mononitrodinaphtylendioxyd* in haarfeinen Nadeln gewonnen wird.

Aus 1 g Mononitrodinaphtylendioxydgemisch erhält man 300 mg reines violettes und etwa 300 mg reines rotes Mononitrodinaphtylendioxyd.

Zur Analyse wurde das *violette Mononitrodinaphtylendioxyd* 3-mal aus Chlorbenzol umkrystallisiert.

4,846 mg Subst.: 13,120 mg CO_2, 1,293 mg H_2O. — 5,540 mg Subst.: 0,221 ccm N (23°, 735 mm).

$C_{20}H_9O_4N$ (327)	Ber.	C 73,40	H 2,75	N 4,28
	Gef.	„ 73,84	„ 2,98	„ 4,45.

Analyse des 3-mal aus Chlorbenzol umkrystallisierten, bei 132° i. V. getr. *roten Mononitrodinaphtylendioxyds*:

4,212 mg Subst.: 11,302 mg CO_2, 1,140 mg H_2O. — 5,739 mg Subst.: 0,245 ccm N (24°, 742 mm).

$C_{20}H_9O_4N$ (327)	Ber.	C 73,40	H 2,75	N 4,28
	Gef.	„ 73,18	„ 3,03	„ 4,68.

3. Die beiden Monamine des Dinaphtylendioxyds.

4-Aminodinaphtylendioxyd.

500 mg fein zerriebenes violettes Mononitrodinaphtylendioxyd werden mit etwas Alkohol angeteigt, dazu 60 ccm konz. Salzsäure und 2—3 Zinngranalien gegeben und dann am Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich allmählich braun, dann gelb, bis es am Ende der Reaktion citronengelb geworden ist. Nach dem Abkühlen wird mit 15-proc. Natronlauge das Chlorhydrat des Amins zersetzt. Das citronengelbe Amin wird mit heißem sauerstofffreiem Wasser unter Dekantieren ausgewaschen, auf einer Nutsche unter Aufblasen von Kohlendioxyd abfiltriert und nochmals mit Wasser, dann mit wenig Alkohol und Äther nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Ausbeute quantitativ. Durch Umkrystallisation aus Chlorbenzol unter Einleiten von Stickstoff werden einheitliche gelbe Nadeln erhalten.

4,705 mg Subst.: 13,907 mg CO_2, 1,603 mg H_2O. — 4,607 mg Subst. 0,204 ccm N (24°, 738 mm).

$C_{20}H_{11}O_2N$ (297)	Ber.	C 80,81	H 3,70	N 4,71
	Gef.	„ 80,61	„ 3,81	„ 4,94.

Das 4-Aminodinaphtylendioxyd ist in heißem Alkohol und Äther wenig löslich mit hellgelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz. Mit der gleichen Farbe und Fluorescenz ist es in heißem Chlorbenzol und Pyridin leicht löslich. In kaltem Eisessig löst es sich wenig mit gelbbrauner Farbe und blaugrüner Fluorescenz, in heißem leicht. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist wie bei der violetten Nitroverbindung rein blau.

Mono- und Diacetyl-4-aminodinaphtylendioxyd.

500 mg reines 4-Nitrodinaphtylendioxyd werden in einer Mischung aus 50 g Essigsäureanhydrid, 15 ccm Eisessig und 10 ccm Pyridin (trocken) unter dauerndem Schütteln zum Sieden erhitzt. In diese Lösung werden etwa 2 g Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, die Farbe schlägt bald nach gelb um, und ein ebensolches Produkt fällt aus. Nach 2 bis 3 Stunden wird die Reaktion unterbrochen und nach Zugabe von weiteren 10 g Essigsäureanhydrid heiß durch ein Faltenfilter filtriert, wobei der hellgelbe ausgefallene Niederschlag auf dem Filter zurückbleibt. Die heiß filtrierte gelbe Lösung wird nach dem Abkühlen mit Eisessig verdünnt und unter Umrühren langsam in Eiswasser (etwa 300 ccm) gegossen. Der hellgelbe Niederschlag wiegt nach dem Waschen mit reinem Alkohol und Äther 300 mg. Durch 3—4-maliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man gelbe lange Nadeln vom Schmelzpunkt oberhalb 250° (bei 260° färben sie sich braun, zwischen 350—360° schwarz). Sie sind leicht löslich in siedendem Pyridin, Eisessig und Chlorbenzol, wenig löslich in heißem Alkohol und Äther. Die Lösungen sind hellgelb gefärbt und fluorescieren blaugrün. Konz. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe.

4,866 mg Subst.: 13,457 mg CO_2, 1,843 mg H_2O. — 5,349 mg Subst.: 0,179 ccm N (26°, 738 mm).

$C_{24}H_{16}O_4N$ (381)	Ber.	C 75,59	H 3,93	N 3,67
	Gef.	„ 75,42	„ 4,24	„ 3,71.

Der beim Abfiltrieren vom Zinkstaub auf dem Faltenfilter gebliebene hellgelbe Körper wird nach dem Waschen mit viel Wasser, Alkohol und Äther bei 50—60° getrocknet. Das hellgelbe bereits krystalline, rohe *Monoacetyl-4-aminodinaphtylendioxyd* ist schon praktisch rein. Ausbeute 150 mg.

Ein nach den beiden eingangs erwähnten Verfahren dargestelltes Mononitrodinaphtylendioxydgemisch liefert bei der reduzierenden Acetylierung neben dem Diacetyl-aminodinaphtylendioxydgemisch ein ebenfalls bereits reines Mono-acetyl-aminodinaphtylendioxyd, welches durch Umkrystallisation aus Trichlorbenzol in langen hellgelben Nadeln erhalten wird. Dieses erweist sich nach Schmelzpunkt, Mischprobe und sonstigem Verhalten als identisch mit dem aus reinem violetten Mononitrodinaphtylendioxyd durch reduzierende Acetylierung erhaltenen Präparat. Es krystallisiert aus Trichlorbenzol in langen hellgelben Nadeln vom Zersetzungspunkt über 330° nach Dunkelfärbung.

4,245 mg Subst.: 12,106 mg CO_2, 1,505 mg H_2O. — 5,418 mg Subst.: 0,215 ccm N (17°, 739 mm).

$C_{22}H_{13}O_2N$ (339)	Ber.	C 77,87	H 3,83	N 4,12
	Gef.	„ 77,78	„ 3,97	„ 4,46.

In Benzol, Eisessig, Chlorbenzol, Pyridin usw. auch heiß schwer löslich. In Di-, Trichlorbenzol und anderen höher siedenden Lösungsmitteln

ist es in der Hitze dagegen leicht löslich. Die Lösungen sind gelb und zeigen blaugrüne Fluorescenz. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blau.

Benzyliden - 4 - aminodinaphtylendioxyd. 400 mg 4 - Aminokörper werden mit 30 g Benzaldehyd auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 9-stündigem Erhitzen läßt man erkalten. Die aus der dunkelroten Lösung abgeschiedenen roten Krystalle werden abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 50—60° getrocknet. Ausbeute 450 mg. Zur weiteren Reinigung wird es aus Chlorbenzol umkrystallisiert: glänzend rote Nadeln vom Schmelzp. 236—238°.

In Mono-, Di- und Trichlorbenzol und Pyridin in der Hitze leicht löslich mit gelbbrauner, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

4,757 mg Subst.: 14,605 mg CO_2, 1,717 mg H_2O. — 4,346 mg Subst.: 0,150 ccm N (18,5°, 737 mm). — 17,52 mg Subst.: in 356,12 mg Campher ($K = 40$); $\Delta = 5{,}2°$.

$C_{27}H_{15}O_2N$	Ber.	C 84,15	H 3,89	N 3,64	M 385
(385)	Gef.	„ 83,74	„ 4,04	„ 3,84	„ 378.

Dieselbe Schiffsche Base kann man auch aus dem Gemisch der beiden Amino-dinaphtylendioxyde darstellen, da das r-Amin dabei in Lösung bleibt. Das ist der bequemste Weg um ohne Chromatographie reines 4-Amin darzustellen.

3 g feingemahlenes Gemisch der Mononitrokörper werden zum Gemisch der Amine reduziert, wobei man 2,5 g erhält. 2 g davon werden mit 60 g Benzaldehyd 8 Stunden erhitzt, dann heiß filtriert, um nicht umgesetztes Amin zu entfernen. Aus dem Filtrat krystallisieren 1,2 g des roten Benzyliden-4-amino-dinaphtylendioxyds aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Chlorbenzol bei 236—238° schmelzen.

4,262 mg Subst.: 13,125 mg CO_2, 1,458 mg H_2O. — 4,416 mg Subst.: 0,146 ccm N (18°, 737 mm).

$C_{27}H_{15}O_2N$ (385)	Ber.	C 84,15	H 3,89	N 3,64
	Gef.	„ 83,99	„ 3,83	„ 3,76.

Überführung des 4-Amins in das 4,4'-Chinon.

1 g 4-Amin wird im Einschlußrohr, das mit Sauerstoff gefüllt ist, mit 40 ccm einer 18-proc. Salzsäure 12 Stunden auf 185° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt abfiltriert, zuerst gründlich mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Äther gewaschen. Das dunkelgrüne Rohprodukt wiegt nach dem Trocknen etwas mehr als 1 g. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe ohne Fluorescenz. Natronlauge wirkt auch in der Hitze nicht ein. Alkalisches Natriumhydrosulfit löst dagegen in der Hitze einen Teil zu einer citronengelben, grünstichigen Küpe, die an der Luft einen rotbraunen Farbstoff ausfallen läßt.

Das dunkelgrüne Rohprodukt wird deshalb mit verdünnter Natronlauge und Natriumhydrosulfit verküpt. Dabei zeigt es sich, daß 800 mg des Amins unverändert geblieben sind. Die citronengelbe Küpe wird mit Bicarbonat abgestumpft und 5—6 Stunden mit Luft ausgeblasen. Der ausgefallene rotbraune Niederschlag wird abzentrifugiert, mehrere Male mit heißem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Nach dem Trocknen wird das rotbraune Rohprodukt zur Reinigung bei 0,03 mm Druck und etwa 300° sublimiert, wobei rotbraune Prismen erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 200 mg, das sind 20 Proc. des Ausgangsmaterials. Die Krystalle zeigen alle Eigenschaften des *4,4'-Dinaphtondioxyds*. So löst konz. Schwefelsäure rotviolett mit starker roter Fluorescenz. Wasser fällt den Farbstoff in rotbraunen vollständig verküpbaren Flocken wieder aus. Auch das Diacetylprodukt des Hydrochinons wurde zur Identifizierung dargestellt: 35 mg fein gepulvertes Chinon wurden in 3 ccm trockenem Pyridin aufgenommen, und dann mit 2 ccm Essigsäureanhydrid und etwas Eisessig versetzt. Dazu wurde während des Siedens 200—300 mg Zinkstaub eingetragen. Dabei geht die Substanz mit gelber Farbe in Lösung. Nach dem Abfiltrieren vom Zinkstaub in der Hitze scheidet sich aus der gelben Lösung das Diacetylderivat in den charakteristischen langen gelben schräg auslöschenden Nadeln aus. Das Acetat löst sich in heißem Chlorbenzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Verseifung mit konz. Schwefelsäure, die zunächst blau, dann violett löst, ergibt wieder 4,4'-Chinon.

Isomeres r-Mono-aminodinaphtylendioxyd.

500 mg fein gepulvertes rotes Mononitrodinaphtylendioxyd werden mit etwas Alkohol angeteigt, dann ebenso in die isomere Verbindung mit Salzsäure und Zinn reduziert, wobei die Lösung über orangegelb nach schwefelgelb umschlägt. Das so entstandene Chlorhydrat liefert beim Zerlegen unter Luftausschluß mit Natronlauge das isomere ockergelbe r-Amin des Dinaphtylendioxyds, das unter denselben Vorsichtsmaßregeln wie bei a) isoliert wird. Es krystallisiert aus Chlorbenzol in braungelben Nadeln, die zur Analyse dienten.

4,525 mg Subst.: 13,419 mg CO_2, 1,620 mg H_2O. — 5,728 mg Subst.: 0,250 ccm N (24°, 741 mm).

$C_{20}H_{11}O_2N$ (297)	Ber.	C 80,81	H 3,70	N 4,71
	Gef.	„ 80,88	„ 4,04	„ 4,89.

In heißem Alkohol und Äther wenig löslich; in Eisessig, Pyridin und Chlorbenzol aber in der Hitze leicht löslich. Die Lösungen sind gelbbraun gefärbt und fluorescieren stark grün. Schwefelsäure löst violett.

Diacetyl-Verbindung. 500 mg reines rotes Mononitrodinaphtylendioxyd werden in einer Mischung aus 50 g Essigsäureanhydrid, 15 ccm Eisessig und 10 ccm Pyridin (trocken) unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. In diese Lösung werden allmählich etwa 2 g Zinkstaub eingetragen. Die

Farbe schlägt nach gelb um. Nach 2 Stunden wird die goldgelbe Lösung nach Zugabe von weiteren 10 g Essigsäureanhydrid heiß filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten 400 mg lange gelbe Nadeln von Diacetylaminodinaphtylendioxyd aus, während ein schwer lösliches Monoacetylderivat hier nicht auftritt. Durch 3—4-maliges Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid werden völlig einheitliche gelbe Nadeln vom Schmelzp. 258—259° erhalten. Mischschmelzpunkt mit dem 4-Diacetylaminokörper 224—225°.

4,905 mg Subst.: 13,502 mg CO_2, 1,814 mg H_2O. — 6,769 mg Subst.: 0,222 ccm N (19°, 742 mm). — 12,09 mg Subst.: in 301,52 mg Campher ($K = 40$); $\Delta = 4{,}3°$.

$C_{24}H_{15}O_4N$	Ber.	C 75,59	H 3,93	N 3,67	M 381
(381)	Gef.	„ 75,07	„ 4,14	„ 3,74	„ 373.

Löst sich in der Hitze leicht in Chlorbenzol, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Pyridin mit hellgelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist violett.

Desaminiserungsversuch mit dem r-Amin.

Desaminierungsversuch mit dem r-Amin.

1 g r-Amin wird zum Vergleich mit dem 4-Amin im Einschlußrohr, das mit Sauerstoff gefüllt ist, mit 40 ccm einer 18-proc. Salzsäure 12 Stunden auf 185° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt abfiltriert, zuerst gründlich mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Äther gewaschen. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit violetter Farbe ohne Fluorescenz. Natriumhydrosulfit bringt nichts in Lösung. Es ergibt sich daraus, daß das Amin unverändert geblieben ist.

4. Die Dinitroverbindungen des Dinaphtylendioxyds.

Die Nitrierung (K. Pfeiffer).

8 g fein gemahlenes Dinaphtylendioxyd werden in 50 ccm Eisessig aufgeschlämmt und mit 25 ccm 10-proc. Salpetersäure unter kräftigem mechanischem Rühren auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich innerhalb kurzer Zeit braunrot. Nach 3-stündigem Erhitzen wird das breiig gewordene Gemisch mit Wasser verdünnt und abfiltriert, mit viel Wasser, Alkohol und Petroläther gewaschen und bei 50—60° getrocknet. Zur Entfernung höher nitrierter Anteile wird das trockne Produkt mit 300 ccm 15-proc. Natronlauge

vermischt und 1 Stunde gekocht. Nach 5—6-maliger Wiederholung dieser Operation geht nichts mehr mit violetter Farbe in Lösung. Es bleiben 9,5 g alkaliunlösliches Produkt zurück, die aus Chlorbenzol umkrystallisiert werden. Ausbeute 6—7 g.

Chromatographische Trennung (Rath, Schuler).

1 g des Gemisches wird in 800 ccm trocknem Chlorbenzol heiß gelöst; die Lösung wird nach dem Erkalten, wenn notwendig, filtriert und wie oben (S. 132) durch eine Al_2O_3-Säule geschickt. Es treten drei Zonen auf:

Oben: ziegelrot, ziegelrotes Dinitrodinaphtylendioxyd.
Mitte: rotviolett, himbeerrotes Dinitrodinaphtylendioxyd.
Unten: blau, violettes Dinitrodinaphtylendioxyd.

Beim Eluieren mit frischem Chlorbenzol wird zuerst die blaue Zone ausgewaschen. Aus der rotvioletten Lösung mit carminroter Fluorescenz erhält man nach dem Einengen i. V. *das blau adsorbierte Dinitrodinaphtylendioxyd* in langen violetten Nadeln.

Jetzt wird die Aluminiumoxydsäule wie auf S. 132 beschrieben, getrocknet und mit dem Spatel in den ziegelroten und den himbeerroten Anteil zerlegt.

Jede dieser beiden Schichten wird mit heißem Chlorbenzol erschöpfend extrahiert; die Auszüge werden i. V. eingedampft, wobei die Dinitrokörper sich in Nadeln ausscheiden.

Aus 1 g Dinitrodinaphtylendioxydgemisch erhält man etwa 150 mg ziegelrotes, 370 mg himbeerrotes und 10—15 mg violettes Dinitrodinaphtylendioxyd. Die beiden roten Dinitrokörper müssen manchmal zur Beseitigung von Spuren der Isomeren noch aus Chlorbenzol umkrystallisiert und ein zweites Mal chromatographiert werden. Die Kontrolle auf Reinheit erfolgt durch Adsorption an Aluminiumoxyd im Proberohr.

Der *ziegelrote Dinitrokörper* krystallisiert in langen ziegelroten Nadeln und schräger Auslöschung. Zersetzungspunkt über 300° nach Dunkelfärbung. Die Verbindung ist in Alkohol und Äther unlöslich, siedendes Chlorbenzol und Pyridin lösen mäßig, o-Dichlorbenzol und besonders Trichlorbenzol in der Hitze leichter. Die Lösungen sind orangegelb und zeigen orangegelbe Fluorescenz. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

5,036 mg Subst.: 11,907 mg CO_2, 1,112 mg H_2O. — 5,338 mg Subst.: 0,346 ccm N (25°, 741 mm).

$C_{20}H_8O_4N_2$	Ber.	C 64,51	H 2,15	N 7,52
	Gef.	„ 64,48	„ 2,47	„ 7,24.

Der *himbeerrote* Dinitrokörper krystallisiert in langen himbeerroten Nadeln mit gerader Auslöschung, welche nach Sintern ab 285° bei etwa

310° schmelzen. Löslichkeit wie bei der isomeren Substanz. Die Lösungen sind ziegelrot gefärbt und fluorescieren orangerot. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe.

5,262 mg Subst.: 12,522 mg CO_2, 1,070 mg H_2O. — 4,355, 5,568 mg Subst.: 0,291 (21°, 735 mm), 0,380 (26°, 744 mm) ccm N.

$C_{20}H_8O_6N_2$	Ber.	C 64,51	H 2,15	N 7,52
	Gef.	„ 64,90	„ 2,28	„ 7,51, 7,64.

Das *violette Dinitrodinaphtylendioxyd* krystallisiert in langen violetten Nadeln, welche sich oberhalb 320° nach vorherigem Dunkelfärben zersetzen, und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die beiden roten Isomeren. Die Lösungen sind rotviolett und fluorescieren carminrot. Konz. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe.

4,638 mg Subst.: 11,012 mg CO_2, 0,963 mg H_2O.

$C_{20}H_8O_6N_2$ (372) Ber. C 64,51 H 2,15 Gef. C 64,74 H 2,33.

Nitrierung des violetten 4-Nitrokörpers zu den 3 isomeren Dinitroverbindungen.

1 g reines violettes Mononitrodinaphtylendioxyd, in 80 ccm Nitrobenzol heiß gelöst und durch Abkühlen auf dem Wasserbad fein krystallin wieder teilweise abgeschieden, wird bei 75° unter mechanischem Rühren mit 4 ccm einer 10-proc. Salpetersäure versetzt und 1 Stunde nitriert, wobei die Temperatur nicht über 80° ansteigen darf. Das Reaktionsgemisch hat sich rot gefärbt und wird unter Umrühren in etwa 100 ccm Alkohol gegossen. Dabei fällt ein braunroter Niederschlag aus, der abfiltriert, mit viel Wasser, Alkohol und Petroläther gewaschen und bei 50—60° getrocknet wird. Zur Entfernung höher nitrierter Anteile wird das trockne braunrote Rohprodukt 1 Stunde lang mit 150 ccm 15-proc. Natronlauge gekocht. Nach 3-maliger Wiederholung dieser Operation geht nichts mehr mit violetter Farbe in Lösung. Es bleiben 830 mg alkaliunlösliches Produkt zurück, die aus Chlorbenzol umkrystallisiert werden. Ausbeute 650 mg.

Das auf diese Weise erhaltene Dinitrodinaphtylendioxyd erweist sich in der Aluminiumoxydsäule als ein Gemisch von ziegelrotem, himbeerrotem und violettem Dinitrodinaphtylendioxyd.

Nitrierung des roten Mononitro-dinaphtylendioxyds zu den beiden roten Dinitroverbindungen.

1 g reines rotes Mononitrodinaphtylendioxyd, wird genau wie das violette weiter nitriert und aufgearbeitet. Das trockne hellrote Rohprodukt wird so lange mit 15-proc. Natronlauge ausgekocht, bis fast nichts

mehr mit violetter Farbe in Lösung geht. Es bleiben 850 mg alkaliunlösliches Produkt zurück, die aus Chlorbenzol umkrystallisiert werden. Ausbeute 700 mg.

Das auf diese Weise erhaltene Dinitrodinaphtylendioxyd erscheint bei der Adsorption an aktiviertem Aluminiumoxyd als ein Gemisch vom himbeerrotem und ziegelrotem Dinitrodinaphtylendioxyd.

5. Die Diamine des Dinaphtylendioxyds (E. Buchta und K. Schuler).

Diamin h. 0,3 g feingepulvertes himbeerrotes Dinitro-dinaphtylendioxyd wurde mit wenig Alkohol angeteigt, dann mit 12 ccm konz. Salzsäure und einer Zinngranalie am Rückfluß erhitzt. Wenn die Reaktionsmischung gelb geworden und alle roten Krystalle verschwunden sind, wird abgekühlt und mit luftfreier Natronlauge das Chlorhydrat zersetzt. Das freie Diamin wird mit heißem sauerstofffreiem Wasser unter Dekantieren ausgewaschen und dann auf einer Nutsche, die unter Kohlensäure steht, abfiltriert, um nochmals mit Wasser, dann mit wenig Alkohol und Äther nachgewaschen zu werden. Die braungelbe Base wird i. V. über Chlorcalcium getrocknet und färbt sich an der Luft allmählich braun.

Ihre sehr verdünnte Lösung in Chlorbenzol ist goldgelb, die etwas konzentriertere braun mit grüner Fluorescenz. Aus der heißen Lösung scheiden sich beim Abkühlen braune Nadeln ab.

4,348 mg Subst.: 12,107 mg CO_2, 1,534 mg H_2O. — 4,789 mg Subst.: 0,366 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{20}H_{12}O_2N_2$	Ber.	C 76,10	H 3,80	N 8,97
	Gef.	„ 75,94	„ 3,95	„ 8,85.

Die braune Lösung in Pyridin wird beim Versetzen mit Bleidioxyd etwas dunkler, kochen damit verändert nicht wesentlich. Erwärmen mit Eisessig und Bleidioxyd gibt eine stumpf rötlichbraune Farbe. Konz. Salzsäure löst und färbt nicht; konz. Schwefelsäure löst kalt und heiß blau.

Das *Dibenzalderivat* der Base entsteht durch Kochen mit der 40-fachen Menge Benzaldehyd, krystallisiert beim Erkalten aus, wird mit Alkohol-Äther gewaschen und bildet rote Nadeln vom Schmelzp. 291 bis 292° (korr.), die 2-mal aus Chlorbenzol und 1-mal aus Xylol zur Analyse umkrystallisiert wurden. Chlorbenzol und Xylol lösen in der Hitze leicht, in der Kälte schwerer, Pyridin löst schon in der Kälte leicht.

4,89 mg Subst.: 14,835 mg CO_2, 1,840 mg H_2O. — 3,270 mg Subst.: 0,185 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{34}H_{20}O_2N_2$ (488)	Ber.	C 83,60	H 4,09	N 5,74
	Gef.	„ 82,70	„ 4,21	„ 6,46.

Das *Diformylderivat* der Base entsteht durch $^1/_2$-stündiges Kochen des Diamins (0,3 g) mit 10 ccm 95-proc. Ameisensäure unter Rückfluß, wobei Kohlendioxyd eingeleitet wird. Zuerst geht alles in Lösung, nach 5 Minuten beginnt die Ausscheidung gelber Krystalle, die dann die ganze Flüssigkeit erfüllen. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Rohausbeute 0,32 g. Aus Chinolin, das auch in der Hitze ziemlich schwer löst, umkrystallisiert, gelbe Nädelchen vom Zersetzungspunkt 345—346° (korr.). Nach den Erfahrungen beim Diamin-z treten leicht mehr als 2 Formylreste ein, worauf vielleicht auch hier der zu niedrige C-Wert hindeutet.

5,070 mg Subst.: 13,210 mg CO_2, 1,580 mg H_2O. — 3,060 mg Subst.: 0,199 ccm N (20,5°, 765 mm).

$C_{22}H_{12}O_4N_2$	Ber.	C 71,73	H 3,28	N 7,61
	Gef.	„ 71,06	„ 3,49	„ 7,46.

Diamin-z.

Die Darstellung der Base aus dem ziegelroten Dinitrokörper — daher die Kennzeichnung z — erfolgt genau so wie beim Isomeren. Sie ist in frisch dargestelltem Zustand hellbraun gefärbt, nimmt aber beim Lagern durch Oxydation bald eine dunkelgrünbraune Färbung an. Solche Präparate lösen sich im Gegensatz zu den ebenfalls nachgedunkelten des Diamins-h in konz. Salzsäure zunächst blau, allmählich grün werdend, während die unter konz. Salzsäure frisch dargestellte Base braun ist, und die Lösung nur etwas gelb anfärbt.

Chlorbenzol löst gelbbraun mit gelbgrüner Fluorescenz, heiß schwer, kalt sehr schwer, beim Erkalten fallen gelbbraune Nadeln aus.

4,900 mg Subst.: 0,407 ccm N (21°, 741 mm).

$C_{20}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 8,97 Gef. N 9,4.

Pyridin löst schon in der Kälte ziemlich leicht braun, mit Bleidioxyd Umschlag nach Gelbgrün, beim Kochen grün. Eisessig und Bleidioxyd geben beim Kochen eine trüb rötlichbraune Farbe. Konz. Schwefelsäure löst kalt violett, beim Erwärmen Umschlag nach Grün.

Das *Dibenzalderivat* wird durch mehrstündiges Kochen mit Benzaldehyd dargestellt. Es ist wesentlich leichter löslich als das des Diamins-h und bildet aus Benzol mikroskopisch kleine braune Blättchen vom Schmelzp. 314°. In Chlorbenzol leicht löslich mit gelbbrauner Farbe, in konz. Schwefelsäure mit rotviolettem Ton.

4,372 mg Subst.: 13,392 mg CO_2, 1,635 mg H_2O. — 7,551 mg Subst.: 0,380 ccm N (18°, 741 mm).

$C_{34}H_{20}O_2N_2$ (488)	Ber.	C 83,60	H 4,09	N 5,74
	Gef.	„ 83,54	„ 4,19	„ 5,65.

Das *Triformylderivat* wird aus 50 mg Diamin mit 5 ccm 95-proc. Ameisensäure unter Kohlensäure durch 1-stündiges Kochen dargestellt. Erst beim Erkalten scheiden sich aus der grünbraunen Lösung schmutzig-grüne Krystalle aus (25 mg). Aus Chinolin, das diese Verbindung leichter als die h-Verbindung löst, mikrokrystalline Nädelchen. Zersetzungspunkt über 360°.

4,603 mg Subst.: 11,590 mg CO_2, 1,500 mg H_2O. — 3,139 mg Subst.: 0,218 ccm N (24,5°, 765 mm).

$C_{23}H_{12}O_6N_2$	Ber.	C 69,70	H 3,05	N 7,07
	Gef.	„ 69,02	„ 3,67	„ 7,86.

6. Höher nitrierte Abkömmlinge des Dinaphtylendioxyds (Pfeiffer).

Trinitrodinaphtylen-dioxyd.

9 g Dinaphtylendioxyd werden bei 20° mit 75 ccm 34-proc. Salpetersäure unter Zusatz von Glasperlen 7 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt, dann die Säure erneuert und nochmals 7 Stunden geschüttelt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird abgesaugt, mit Wasser und Alkohol nachgewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird im Soxhlet 4-mal heiß mit 250 ccm Chlorbenzol ausgezogen. Sobald die Extrakte auf Raumtemperatur abgekühlt sind, werden die Krystallisate abgesaugt, ohne das langsamere Herauskommen der mit entstandenen Dinitroverbindungen abzuwarten. Die Mutterlauge wird bei der nächsten Extraktion mit 30 ccm Chlorbenzol angesetzt. Bei der 3. und 4. Extraktion scheiden sich meist schon in der Hitze die roten oder manchmal auch grün metallglänzenden Krystalle der Trinitroverbindung aus. Rohprodukt 3,7 g (28 Proc. d. Th.), das sich bei der chromatographischen Analyse merkwürdigerweise als einheitlich erwies. Da schon eine fraktionierte Krystallisation vorausging, läßt sich deswegen noch nicht behaupten, daß nur *eine* Trinitroverbindung entsteht. Man hat aber doch den Eindruck, daß die Verhältnisse sich gegenüber den Dinitroverbindungen begreiflicherweise vereinfacht haben, und daß wohl die beiden hauptsächlichsten Dinitroverbindungen denselben Trinitrokörper liefern. Denn dort führen auch fraktionierte Krystallisationen nicht zu chromatographisch reinen Produkten.

Zur Analyse wurde die Trinitroverbindung nochmals aus Pyridin, Chlorbenzol und Pyridin umkrystallisiert.

0,1499 g Subst.: 13,25 ccm N (20°, 742 mm). — 3,998 mg Subst.: 0,350 ccm N (22,5°, 744 mm).

$C_{20}H_7O_8N_3$ Ber. N 10,07 Gef. N 10,07, 9,90.

Benzol löst den Körper kalt und heiß sehr schwer mit goldgelber Farbe und gelber Fluorescenz, konz. Schwefelsäure löst rotviolett. Bei

längerem Stehen, rascher beim Kochen mit 20-proc. Natronlauge geht der Nitrokörper mit rotvioletter Farbe in Lösung.

Tetranitro-dinaphtylendioxyd.

Diese Nitroverbindung ist die längst bekannte des Dinaphtylendioxyds, und schon von Bünzly und Decker[1]) durch Behandlung mit kalter rauchender Salpetersäure erhalten worden. Sie entsteht auch durch 2-stündiges Kochen des feingepulverten Dioxyds mit 50-proc. Salpetersäure, und bildet aus Nitrobenzol krystallisiert hochrote parallelogrammförmige Krystalle von sehr hohem Zersetzungspunkt.

0,1179 g Subst.: 0,2235 g CO_2, 0,0170 g H_2O. — 0,0673 g Subst.: 7,30 ccm N (17°, 741 mm).

$C_{20}H_6O_{10}N_4$	Ber.	C 51,95	H 1,30	N 12,12
	Gef.	„ 51,70	„ 1,61	„ 12,45.

Benzol löst kalt fast nicht, heiß äußerst schwer mit blaßgelber Farbe. Nitrobenzol löst kalt ziemlich leicht. Konz. Schwefelsäure löst nur sehr wenig mit rosa Farbe. Beim Erwärmen mit Lauge tritt Lösung unter Abspaltung von salpetriger Säure ein.

Hexanitro-dinaphtylendioxyd.

Diese Verbindung erhielt Jinkichi Inonye[2]) durch 50-stündiges Erhitzen mit konz. Salpetersäure ($s = 1{,}38$). Das Vorliegen eines Hexanitrokörpers wurde durch die Analyse bestätigt.

3,310 mg Subst.: 5,273 mg CO_2, 0,34 mg H_2O. — 3,300 mg Subst.: 0,423 ccm N (13,5°, 738 mm).

$C_{20}H_4O_{14}N_6$	Ber.	C 43,48	H 0,72	N 15,22
	Gef.	„ 43,46	„ 1,18	„ 14,48.

Anhang. Nitrierung von 4,4'-Dinaphtondioxyd.

(Bearbeitet von A. Rieche und P. von Miller[3]).

Für die Frage nach den Stellungen, welche die Nitrogruppen bei höherer Nitrierung einnehmen, war es von Interesse, die

[1]) B. 38, 3291 (1906).

[2]) C. 1926, I, 3379; 1927, I, 1109. Der Hexanitrokörper wird dort mit Ammoniak oder Ammoniak und Schwefelsäure auf kolloidale schwarze Tinte verarbeitet. Die Reaktion ist wohl der Alkalireaktion der Tri- und Tetranitroverbindung an die Seite zu stellen.

[3]) Diss. P. v. Miller, Erlangen 1929.

Nitrierung des 4,4'-Chinons, des Dinaphton-dioxyds, zu untersuchen.

Bei derselben Methode — Kochen mit 50-proc. Salpetersäure — die beim Dinaphtylendioxyd das Tetranitroderivat liefert, entsteht aus dem Dinaphtondioxyd nur eine Dinitroverbindung.

Durch Reduktion der Nitrogruppen mit Hyposulfit und Natronlauge läßt sich ein Diamino-dinaphtondioxyd als grüner Küpenfarbstoff gewinnen, der als Leukoverbindung große Verwandtschaft zur pflanzlichen Faser hat, dessen Chlorechtheit aber zu wünschen übrig läßt. In dieselbe Reihe grüner Farbstoffe kommt man anscheinend, wenn man Dinaphtondioxyd zuerst in ein rotviolettes Dibromsubstitutionsprodukt verwandelt, und dann mit Anilin umsetzt.

Ein Trinitro-dinaphton-dioxyd entsteht bei der Einwirkung von Nitriersäure auf Dinaphtondioxyd. Der Versuch, mittels rauchender Salpetersäure noch mehr Nitrogruppen einzuführen, gelingt zwar, aber anscheinend nicht ohne Abbau des Kohlenstoffskelettes.

Dinitro-dinaphtondioxyd.

16 g des feingepulverten Chinons werden in einem Rundkolben mit eingeschliffenem Kühler mit 200 ccm 50-proc. Salpetersäure übergossen. Man läßt den Ansatz zunächst in der Kälte einige Zeit stehen und erhitzt hierauf zum Sieden. Nach 2-stündigem Kochen fügt man noch 120 ccm Säure zu und kocht weitere 2 Stunden. Die ursprünglich rotbraune Farbe des suspendierten Chinons geht bei dieser Behandlung in braun über. Nach dem Erkalten fügt man das doppelte Volumen Wasser hinzu und saugt ab. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, erhält man die Nitroverbindung einheitlich. Die Krystalle zeigen äußerlich grünlich schillernden Metallglanz und stellen sich unter dem Mikroskop in Form von orangeroten, vorwiegend quadratischen Platten mit schiefer Auslöschung dar. Die Elementaranalyse zeigt, daß hier die Dinitroverbindung des 4,4'-Dinaphtondioxyds vorliegt.

0,0996 g Subst.: 0,2185 g CO_2, 0,0152 g H_2O. — 0,1004 g Subst.: 6,1 ccm N (17°, 735,2 mm).

$C_{20}H_6O_6N_2$	Ber.	C 59,7	H 1,7	N 6,95
	Gef.	„ 59,8	„ 1,5	„ 6,97.

Einen definierten Schmelzpunkt zeigt die Dinitroverbindung nicht, bei einer Temperatur höher als 360° tritt ohne vorheriges Schmelzen Ver-

kohlung ein. Das beste Lösungsmittel ist Nitrobenzol, weniger gut löst Pyridin, noch weniger Benzol und seine Homologen. Alkohol und Aceton lösen etwas, Ligroin und Petroläther überhaupt nicht.

Diamino-dinaphtondioxyd.

10 g der Dinitro-Verbindung werden in 1700 ccm Wasser suspendiert, und nach Zugabe von 60 g Natriumhyposulfit und 200 ccm 20-proc. Natronlauge so lange zum Sieden erhitzt, bis eine hellgelbe Lösung entstanden ist. Wesentlich ist dabei, daß der Zusatz des Alkalis *nach* der Zugabe des Hyposulfits zu erfolgen hat, da die Nitroverbindung gegen Alkali ziemlich empfindlich ist. Aus der rasch heiß abgesaugten, citronengelben Küpe krystallisiert beim Erkalten die Leukoverbindung des Diamino-dinaphtondioxyds in Form von gelbgefärbten Nadeln aus. Den zugrunde liegenden grünlichblauen Küpenfarbstoff erhält man in analysenreiner Form, wenn man die durch Dekantieren mit kaltem Wasser gereinigte Leukoverbindung in viel warmes Wasser gibt und mehrere Stunden Sauerstoff hindurch leitet. Der Farbstoff ist in Alkohol, Benzol und Petroläther unlöslich, Nitrobenzol, Chlorbenzol und Eisessig schwer löslich, auch in Pyridin ist die Verbindung schwer löslich; sie läßt sich aber daraus im Soxhlet umkrystallisieren. Man erhält den Farbstoff dann in Form von blaugrünen Nadeln, die indigoblauen Oberflächenglanz zeigen. Die Elementaranalyse des blauen Farbstoffes ergab die für das Diamino-dinaphtondioxyd geforderten Werte:

0,1191 g Subst.: 0,3057 g CO_2, 0,0334 g H_2O. — 0,1315 g Subst.: 0,3 ccm N (15°, 728 mm).

$C_{20}H_{10}O_4N_2$	Ber.	C 70,17	H 2,92	N 8,19
	Gef.	„ 70,00	„ 3,14	„ 8,03.

Die Benzoylierung der Diaminoverbindung geht ziemlich schwierig vor sich. Kocht man aber mit Benzoylchlorid etwa 5 Minuten bis zur Einstellung eines rotvioletten Farbtones, dann entsteht eine blaue Verbindung — aus Nitrobenzol in Nadeln krystallisierend — deren Analysenwerte auf kein einfaches Benzoylderivat stimmen. (C 71,30; H 3,02; N 5,49.)

Trinitro-dinaphton-dioxyd.

Läßt man eine Lösung von 3 g 4,4'-Dinaphton-dioxyd in 120 ccm Nitriersäure (1 : 1) 12 Stunden in der Kälte stehen, so scheidet sich daraus ein braunrot gefärbter Körper in guter Ausbeute aus, der aus Nitrobenzol umkrystallisiert werden kann. Dabei erhält man ihn selbst bei langsamster Abkühlung stets nur in winzigkleinen, rotbraun gefärbten quadratischen Krystallen. Die Elementaranalyse dieses Körpers zeigt annähernd die Werte, die sich für ein Trinitro-dinaphtondioxyd berechnen:

0,1188 g Subst.: 0,2356 g CO_2, 0,0178 g H_2O. — 0,1090 g Subst.: 9,3 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{20}H_4O_{10}N_2$	Ber.	C 53,7	H 1,1	N 9,4
	Gef.	„ 54,08	„ 1,68	„ 9,75.

Erwärmt man diesen Körper mit wenig Anilin, so erhält man eine smaragdgrüne Lösung, aus der man nach Verdünnen mit Benzol durch Zugabe von Petroläther ein grünes Produkt fällen kann. In der gleichen Weise erhält man mit Dimethylanilin und Chinolin rotgefärbte, mit Toluidin und Xylidin, olivgrüne Produkte. Die eingangs beschriebene Dinitroverbindung des 4,4'-Dinaphtondioxyds gibt diese Reaktion nicht. Ebensowenig löst sie sich in kalter 20-proc. Natronlauge, während die Trinitroverbindung das — analog dem Trinitrodinaphtylen-dioxyd — tut.

[Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

Teilsynthese des 6-Formyl-meso-isochlorin e_4[1]);

von *Hans Fischer* und *Fritz Gerner*[2]).

(Eingelaufen am 5. August 1942.)

Für die Synthese des Chlorophylls ist vor allem vordringlich die Einführung der Carboxyl-, Acetyl- oder der Formylgruppe in das Phorbin- bzw. Chlorinsystem in 2-, 3- oder 6-Stellung. Bis vor kurzem war dies nicht möglich; zum ersten Male gelang es beim 2-Desvinyl-pyrophäophorbid a. Hier konnte der Acetylrest durch Verwendung des komplexen Kupfersalzes in die 2-Stellung eingebracht werden[3]). Das komplex gebundene Kupfer war auch wieder abspaltbar auf reduktivem Weg

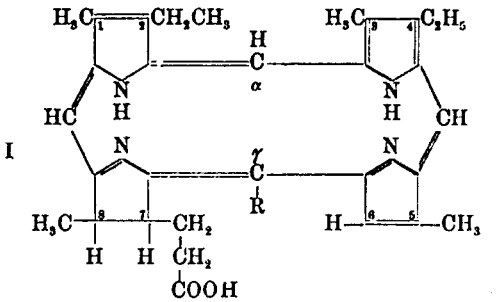
---

[1]) 117. Mitteilung zur Kenntnis der Chlorophylle; 116. Mitteilung A. 553, 67 (1942).

[2]) Dissertation Fritz Gerner, Technische Hochschule München 1941.

[3]) H. Fischer u. A. Oestreicher, A. 550, 253 (1942).

durch Erhitzen mit Eisessig–Hydrazin und anschließender Einwirkung von konz. Salzsäure. Wir nahmen das Problem von neuem auf mit Meso-purpurin 3, Meso-phyllochlorin und besonders Meso-isochlorin e_4.



Ia: Mesopurpurin 3: R = CHO
Ib: Meso-isochlorin e_4: $R = CH_2COOCH_3$
Ic: Meso-phyllochlorin: $R = CH_3$.

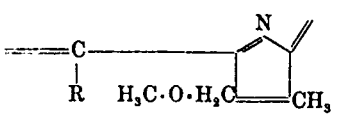
Alle Versuche unter den bisher üblichen Bedingungen unter Anwendung von Dichloräther schlugen fehl. Wir griffen deshalb auf die Kupfersalze der Ester zurück und verwandten Harnstoffchlorid zwecks Einführung der Säureamid- bzw. der Carboxylgruppe.

Die Reaktion trat scheinbar im gewünschten Sinne ein, indem spektral Rotverschiebung zu beobachten war, ebenso Ansteigen der Extraktionszahl von 8 auf 13 bei der Verarbeitung. Nach chromatographischer Reinigung gelang auch die Krystallisation, jedoch war der Zersetzungspunkt bei 130° auffallend niedrig und beim weiteren Erhitzen wurde Meso-isochlorin e_4 zurückgebildet. Auf Grund der Analyse konnte mit Sicherheit festgestellt werden, daß es sich um ein bromiertes Meso-isochlorin e_4 handelte mit unbekannter Stellung des Bromatoms. Merkwürdigerweise ist die Spektralerscheinung des prachtvoll krystallisierten Körpers, dem Meso-methylphäophorbid a recht ähnlich. Die optische Aktivität bleibt erhalten. Bei der Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Meso-phyllochlorin-kupfer bei Gegenwart von Zinntetrabromid resultierte nach der Verarbeitung ebenfalls ein in Prismen krystallisierendes Produkt, das auch *ein* locker gebundenes

Brom enthielt (Spektralerscheinung wie oben). Meso-purpurin-3-kupfer dagegen wurde hierbei dehydriert, es entstand γ-Formyl-pyrroporphyrin; erst als im Mesopurpurin 3 die Formylgruppe durch Oximierung geschützt wurde, konnte die gleiche Reaktion wie oben beobachtet werden, aber wiederum unter Übergang ins Porphyrinsystem (nach der Spektralerscheinung Phyllotyp). Es entstand ein Monobromkörper unbekannter Konstitution.

Die Reaktionen erinnern an das Verhalten des Pyrrohämins[1]) bei Einführungsreaktionen mit Hilfe von Zinntetrabromid als Kondensationsmittel, das auch hier Verwendung gefunden hatte. Damals war das Entstehen von 6-Brompyrroporphyrin festgestellt worden, also Kernbromierung. Diese ist hier jedoch mit Sicherheit nicht eingetreten.

Nun wurde versucht, Meso-isochlorin e_4-diester-kupfer mit Chlormethyläther umzusetzen und schließlich führte folgendes Verfahren zum Ziel. Das Ausgangsmaterial wurde in Chlormethyläther gelöst und unter Eiskühlung portionsweise mit Zinntetrabromid versetzt. So konnte eine Ausbeute an II von über 60 Proc. erzielt werden. Die Analyse, vor allem die Methoxylbestimmung, die drei Methoxylgruppen ergab, zeigte, daß der Rest $—CH_2OCH_3$ eingetreten sein muß.



II: $R=CH_2COOCH_3$ II
III: $R=CH_3$

Die unter den gleichen Bedingungen an den Kupferkomplexsalzen von Mesochlorin e_6-triester, Mesochlorin p_6-triester und Meso-rhodochlorin-diester durchgeführten Versuche verliefen ausnahmslos negativ. Hiernach kommt für den Sitz der Methyläthergruppe mit großer Wahrscheinlichkeit nur noch die 6-Stellung oder die Methylengruppe des γ-Essigsäurerestes in Frage. Gegen die letztere Möglichkeit spricht die Beständigkeit des neuen Körpers gegen methylalkoholisches Kali, gegen konz. Schwefelsäure und vor allem gegen *Oxydationsmittel.* Somit handelt es sich sehr wahrscheinlich um

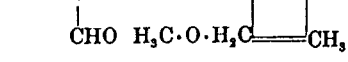
[1]) H. Fischer u. E. Dietl, A. 547, 87 (1941).

den Meso-isochlorin e_4-6-methyläther (II) — er soll im folgenden kurz mit „Ätherkörper" bezeichnet werden — der noch durch das Kupferkomplexsalz charakterisiert wurde. Die Analyse ergab bei diesem Komplexsalz nur mehr zwei Methoxylgruppen, es ist also eine abgespalten worden, was schon des öfteren beobachtet wurde[1]).

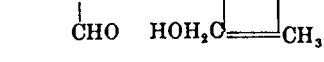
Chlormethyläther reagiert ebenso mit Meso-phyllochlorin-kupfer unter Bildung von vermutlich Meso-phyllochlorin-6-methyläther (III). Auch hiervon wurde das Kupferkomplexsalz dargestellt, bei dem ebenfalls wieder die eigentümlichen Verhältnisse hinsichtlich der Methoxylgruppen festgestellt werden konnten.

In Chlormethyläther gelöstes Meso-purpurin 3-ester-kupfer gibt nach Zusatz von Zinntetrabromid nur in sehr schlechter Ausbeute ein *Porphyrin* von der Extraktionszahl 0,5. Es ist also Dehydrierung eingetreten. Im Spektrum ist es dem Phylloporphyrin ähnlich, die einzelnen Banden liegen jedoch zwischen denen des Pyrro- und des Phylloporphyrins. Dieses Produkt besitzt auf Grund der Analyse und weiterer Umsetzungen die Konstitution IVa, es ist also die 6-Methoxymethylverbindung des γ-Formyl-pyrroporphyrins. Das Produkt reagiert nicht mit Benzoylchlorid. Aus der Mutterlauge läßt sich ein mit Benzoylchlorid, ebenso mit Hydroxylamin reagierender Körper isolieren, der sehr wahrscheinlich die Konstitution IVb besitzt, also ein γ-Formyl-pyrroporphyrin ist, das in 6-Stellung noch eine Carbinolgruppe trägt.

IVa



IVb



Die weitere Bearbeitung ist im Gange, ebenso des Kondensationsproduktes von Chlormethyläther mit Pyrrochlorin zwecks späterer Synthese des 6-Formyl-pyrrochlorins bzw. des Rhodochlorins.

Wenn man bei diesen Reaktionen die entsprechenden Kupferkomplexsalze der Vinylkörper verwendet, bei denen die an der 2-Stellung sitzende Vinylgruppe intakt ist, tritt spektroskopisch nicht Rotverschiebung sondern stets Blauverschiebung ein. Das muß dahin gedeutet werden, daß eine Anlagerung des Chlormethyläthermoleküls an die Vinyldoppelbindung in 2 stattgefunden hat, die vermutlich leichter vonstatten geht als der Eintritt in die 6-Stellung. Gelegentlich soll diese Reaktion weiter verfolgt werden.

[1]) H. Fischer u. H. J. Riedl, A. 486, 180 (1931); sowie H. Fischer, M. Speitmann u. H. Meth, A. 508, 159 (1934).

Bei der Methode, Meso-isochlorin e_4-kupfer in Chlormethyläther zu lösen und dann langsam mit Zinntetrabromid zu versetzen, tritt Entkupferung nicht ein. Es bildet sich das Kupferkomplexsalz des „Ätherkörpers" (II). Daneben tritt ein Gemisch von Porphyrinen auf, vorwiegend natürlich von Isochlorophyrin e_4 und vor allem von Desoxophyllerythrin, das daraus isoliert und durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt, sowie spektroskopisch identifiziert werden konnte. Unter Ringschluß und Übergang in das Porphyrinsystem ist noch Decarbmethoxylierung eingetreten, ein erster Beweis dafür, daß der Chlormethyläther in der 6-Stellung eingegriffen hat.

Der „Ätherkörper" (II) zeigt, wie schon erwähnt, verhältnismäßig große Beständigkeit gegenüber methylalkoholischem Kali, konz. Schwefelsäure und Permanganat-Pyridin. Auch der Dehydrierung mit farbloser Jodwasserstoffsäure-Eisessig ist er nicht zugänglich, jedoch werden die Versuche noch weiter fortgesetzt.

Dagegen reagiert er mit Bromwasserstoff. Dazu kann bereits das rohe Kupferkomplexsalz des „Ätherkörpers" verwendet werden, wie es anfällt, wenn man das Reaktionsprodukt auf Eis gießt. Zweitägiges Schütteln des in Bromwasserstoffsäure-Eisessig gelösten „Ätherkörpers" führt bei Zimmertemperatur zu einem Bromkörper, dessen Isolierung noch in Bearbeitung ist, der aber mit 15-proc. Salzsäure hydrolysierbar ist. Spektroskopisch tritt dabei keine Änderung ein, dagegen fällt die Extraktionszahl von 6 auf 1. Das so erhaltene Meso-isochlorin e_4-6-carbinol (V) läßt sich in Pyridin benzoylieren. Spektroskopisch ist dabei kein Effekt zu beobachten, dagegen geht die Extraktionszahl erwartungsgemäß wieder in die Höhe auf 6. Gegen konz. Schwefelsäure ist V verhältnismäßig beständig, auch mit Phosphorpentoxyd-Sand tritt beim Verreiben in der Wärme keinerlei Veränderung ein. Es wäre ja möglich, daß unter Abspaltung des γ-Substituenten, der locker sitzt, Rhodinbildung eintreten würde, auch wäre Anhydrisierung zwischen Propionsäurerest und Methylengruppe des γ-Essigesterrestes denkbar. Die Dehydrierung verläuft auch hier negativ. Die Ausbeute an „Carbinol" beträgt jedoch nur 20 Proc. Durch Temperaturerhöhung konnte die Ausbeute

nicht gesteigert werden, da damit Porphyrinbildung unter gleichzeitiger Abspaltung der Carbinolgruppe verbunden ist, die bei einer Reaktionstemperatur von 60° schließlich vorherrscht. Es entsteht Iso-chloroporphyrin e_4.

Diese leichte Abspaltung der primären Alkoholgruppe, die auch unter dem Einfluß von Jodwasserstoffsäure herbeigeführt wird, ist sehr auffallend und veranlaßt immer wieder zu Zweifeln am Eintritt des neuen Substituenten in die 6-Stellung. Bewiesen war dies, wenn es gelang, den isocyclischen Ring zwischen 6-Substituenten und γ-Essigsäurerest zu schließen, einerlei, ob dabei ein Chlorin- oder Porphyrinderivat erhalten wurde. Deshalb wurde nun V der Bernsteinsäureschmelze unterworfen. Bei 220° wurde nach 5-minutiger Schmelze ein *Porphyrin* erhalten, das mit *Desoxophyllerythrin* spektroskopisch übereinstimmte. Zu demselben Ergebnis gelangt man, wenn man an Stelle von Bernsteinsäure Brenzweinsäure verwendet, und auf 155° erhitzt. Die Resorcinschmelze führt bei 180° nach 5 Minuten zu einem Porphyrin, das den spektralen Typ des Desoxophyllerythrins besitzt, jedoch geringe Rotverschiebung aufweist und vielleicht mit Desoxo-phäoporphyrin a_5 identisch ist[1]). Somit steht die Bildung des isocyclischen Ringes fest, aber es wäre auch primäre Abspaltung des Carbinolrestes in 6 denkbar und sekundärer Ringschluß zum Phylloerythrin, dessen Ketogruppe im Entstehungszustand zur Methylengruppe reduziert würde. Um diesem Einwand zu begegnen, wurde die Bernsteinsäure-, Brenzweinsäure- und die Resorcinschmelze von Meso-isochlorin e_4-dimethylester und von freiem Meso-isochlorin durchgeführt mit dem Ergebnis, daß ausschließlich Dehydrierung zu Iso-chloroporphyrin e_4 eintrat neben nicht umgesetztem Ausgangsmaterial. Ringbildung konnte also in keinem Falle festgestellt werden. Ebenso negativ verhält sich Iso-chloroporphyrin e_4-diester[2]).

Dieses negative Verhalten ist auffallend, denn wenn in Iso-chloroporphyrin e_4 ein Bromatom eingeführt wird, tritt glatt Phylloerythrinbildung ein, und in der grünen Reihe beim Meso-isochlorin e_4 gelingt unter

[1]) H. Fischer u. E. Stier, A. 542, 238 (1941).

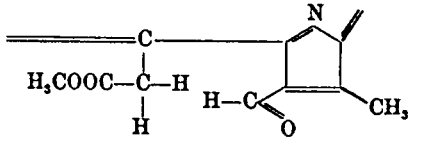
[2]) H. Fischer u. H. Kellermann, A. 524, 27 (1936).

energischeren Bedingungen[1]), nämlich mit Schwefelsäure-Oleum, der Ringschluß zu Meso-pyrophäophorbid a, eine Reaktion, die auch bei der Vinylverbindung, wenn auch nur in geringem Ausmaß, erreichbar war[2]).

Nach diesen Feststellungen dürfte an der Konstitutionsauffassung des 6-Carbinols bzw. des Ätherkörpers im Sinne der Formeln V bzw. II kein Zweifel sein, die primäre Alkoholgruppe befindet sich in 6-Stellung und demgemäß müßte sie entweder zum Formylrest oder zur Carboxylgruppe oxydierbar sein. In letzterem Falle wäre das ursprüngliche Hauptziel der Arbeit, die Teilsynthese des Meso-chlorin e_6, erreicht.

Meso-isochlorin e_4-6-carbinol (V) ist in der Tat oxydierbar, und zwar durch Permanganat–Eisessig, ebenso durch Permanganat–Propionsäure bei Zimmertemperatur oder mit Chromsäure–Pyridin bei 45°. Die beste Ausbeute wird mit Permanganat–Pyridin erzielt, jedoch war die Reindarstellung des Hauptproduktes nicht einfach. Die spektroskopischen Erscheinungen weisen auf einen Aldehyd hin, für Meso-chlorin e_6 ergab sich kein Anhaltspunkt. Die Extraktionszahl ist verhältnismäßig hoch, sie liegt bei 16, und unter dem Einfluß dieser Salzsäure tritt fast momentan Verharzung ein, ein Verhalten, das bis jetzt allerdings kein Kernaldehyd[3]) zeigte. Es konnte also die Fraktionierungsmethode nur beschränkt angewandt werden, es mußte lediglich schnell mit 6-proc. Salzsäure das unveränderte Ausgangsmaterial entfernt werden. Auch die chromatographische Reinigung über Aluminiumoxyd war nicht möglich, weil der Körper unter Grünfärbung an das Aluminiumoxyd geht und mit Äther nicht eluierbar ist. Erst nach wiederholtem verlustreichem Umlösen aus Aceton–Methanol wurde er krystallisiert erhalten. Die Analyse gab gut stimmende Werte auf ein *Formyl-meso-isochlorin* e_4 (VII).

VII



[1]) H. Fischer u. O. Laubereau, A. 535, 28 (1938).
[2]) H. Fischer u. J. M. Ortiz-Velez, A. 540, 225 (1939).
[3]) H. Fischer u. H. Walter, A. 549, 44 (1941).

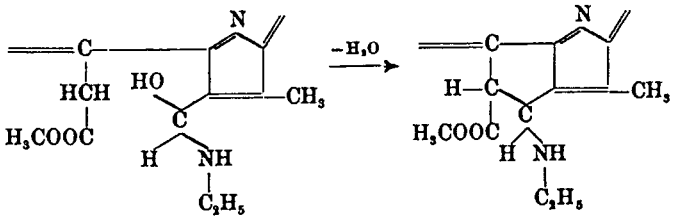
Diese Formulierung steht im Einklang mit den spektroskopischen Eigenschaften des Körpers. Er geht mit rotbrauner Farbe in Äther und ist unter anderem mit zwei breiten, im Blau gelegenen Absorptionsbanden ausgezeichnet. Ähnliche spektroskopische Erscheinungen treten bei den optisch-aktiven Körpern der b-Reihe, bei den Purpurinen und den neuerdings isolierten Chlorin-kernaldehyden[1]) auf.

Die Überführung in das Porphyrin mißlang bis jetzt, im übrigen ist auch in der roten Reihe die analoge Formylverbindung nicht isolierbar, ihre Bearbeitung aus Phäoporphyrin a_5-ester mit Hydrazinhydrat und Benzolsulfochlorid nach der Methode von Stevens ist im Gange.

Bei energischer Oxydation des „6-Carbinols" mit Chromsäure–Eisessig tritt nach einer Einwirkungsdauer von 10 Minuten die Bildung von Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure ein, und beim alkalilöslichen Anteil durch konz. Schwefelsäure geringe Rotverschiebung und eine deutliche Zusammendrängung der Banden II und III, ein Verhalten, das dem der Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure entspricht.

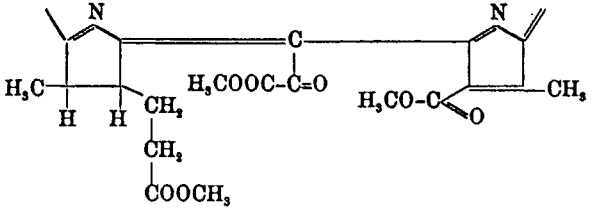
Während jedoch die bis jetzt bekannten Formylverbindungen der a- wie b-Reihe mit Hydroxylamin in Pyridin ohne große Schwierigkeiten Oxime gaben, gelang hier die Isolierung bis jetzt nicht, obwohl ein typisches Chlorinspektrum sofort auftrat. Ebenso scheiterten Versuche, VII mit Cyanessigester oder Malonsäureester zu kondensieren, vorläufig daran, daß Äthylamin, das als Kondensationsmittel Verwendung fand, bereits allein zu einem Körper mit Chlorinspektrum reagiert.

Äthylamin dürfte sich wohl an den 6-Formylrest von VII anlagern in folgendem Sinne:

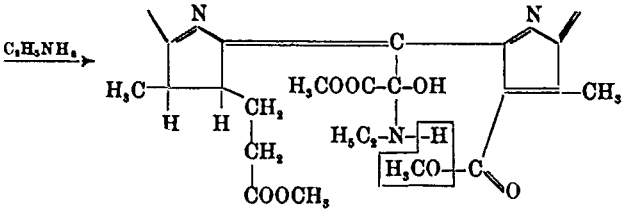


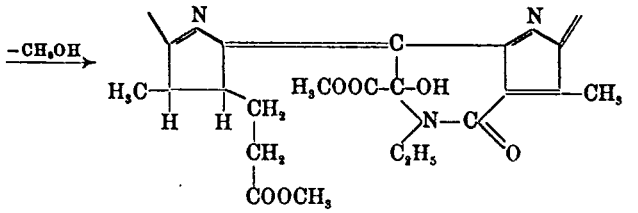
[1]) a. a. O.

Das gebildete Äthylaminocarbinol würde dann wohl sofort in der skizzierten Weise in den isocyclischen Ring übergehen, und bei der Oximbildung werden daher wohl verschiedene Reaktionen nebeneinander verlaufen, so daß die Isolierung von reinen Produkten sehr erschwert ist. Diese Reaktionsmöglichkeit des Äthylamins wird im übrigen gestützt durch vor kurzem erhobene Beobachtungen beim Purpurin 7 und Purpurin 5. Im ersteren Falle konnte auch ein krystallisiertes Äthylamin-Einwirkungsprodukt von Chlorincharakter erhalten werden, dessen Analysen[1]) für die Neubildung eines heterocyclischen Ringes sprechen im Sinne folgender Formulierungen:



Purpurin 7-triester





Wir nehmen also wiederum primär eine Anlagerung von Äthylamin an den Glyoxylsäurerest an, der mit dem benachbarten Carbmethoxyrest in 6 unter Methanolabspaltung Ring-

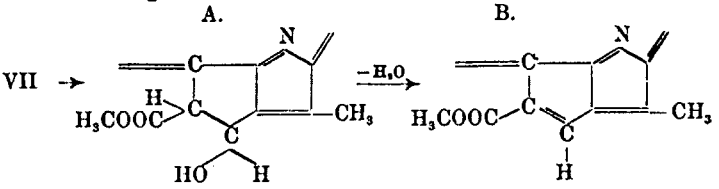
[1]) H. Fischer u. M. Strell, A. 548, 146 (1940). Die Veröffentlichung neuer Analysen folgt demnächst.

bildung eingeht. Jodmethylat-Addition und andere Umsetzungen werden die definitive Entscheidung fällen, denn es könnte ja auch unter Alkoholabspaltung Lactonbildung nach Kohlenstoffatom 10 stattfinden.

Man kann also das scheinbar eigenartige Verhalten des neuen Aldehyds gegen Äthylamin geradezu von einem Körper der Konstitution VII erwarten, und dasselbe gilt auch für die ursprünglich rätselhafte Verharzungsreaktion des Körpers und seine große Hinfälligkeit. In der roten Reihe zeigte sich ja bereits ähnliches. Bei der Teilsynthese des *Phäoporphyrin* a_5[1]) sollte ja auch die Konstitutionsanordnung VII als Primärprodukt auftreten, war aber nicht faßbar trotz vieler Bemühungen, weil eben die Tendenz zur Bildung des isocyclischen Ringes größer ist.

Wir haben dann in der roten Reihe Versuche, den *Porphyrin*-aldehyd VII durch Einwirkung von Chlormethyläther usw. auf das Eisensalz des Iso-chloroporphyrin e_4 zu gewinnen, durchgeführt. Auch hier ergaben sich große Schwierigkeiten, die noch nicht geklärt sind[2]).

Die gleiche Komplikation ist in der grünen Reihe natürlich auch zu erwarten und wir nehmen an, daß hier unter dem Einfluß der Säure Ringbildung eintritt entsprechend folgender Formulierungen:



wobei zum Unterschied dann von der roten Reihe außer A, das in der roten Reihe stabil ist[3]), Anhydrisierung zum offenbar

[1]) H. Fischer u. H. Kellermann, A. 524, 26 (1936); H. Fischer u. O. Laubereau, A. 535, 22 (1938), dort auch ausführliche Formulierungen; H. Fischer u. A. Oestreicher, A. 550, 255 (1942).

[2]) Versuche von Dr. J. Mittermair, veröffentlicht in der Dissertation Fritz Gerner. Technische Hochschule München 1941.

[3]) Über 9-Oxy-desoxophäoporphyrin a_5, aus dem die Isolierung des roten b-Körpers in Arbeit ist, vgl.: H. Fischer u. J. Hasenkamp, A. 515, 54 (1935); Synthese vgl.: H. Fischer u. H. Kellermann, A. 524, 26 (1936) sowie H. Fischer u. E. Stier, A. 542, 238 (1939).

unstabilen B eintritt, das dann die Harzbildung veranlaßt. Im übrigen hoffen wir durch mildere Einwirkung B fassen zu können, das bei der Hydrierung dann 10-Carbmethoxy-desoxophäophorbid a[1]) geben müßte, das in der Porphyrinreihe als Desoxophäoporphyrin a_5 bereits bekannt ist[2]). Versuche in dieser Richtung sind im Gange, vor allem auch ausgehend von Methylphäophorbid a durch Reduktion, ebenso sollte der Körper VII rückwärts aus Chlorin e durch Reduktion der 6-Carboxylgruppe erhältlich sein. Auch hiermit sind wir beschäftigt, auch in der roten Reihe. Neue Methoden für die Gewinnung des 6-Formyl-meso-isochlorin e_4 sind für die weiteren Untersuchungen eben notwendig, weil die hier beschriebene Gewinnung von VII recht schwierig ist. Nach mehrmonatiger Arbeit haben im ganzen nur 100 mg Substanz für die Untersuchungen zur Verfügung gestanden.

Interessant ist die Beeinflussung von Substituenten im Chlorinsystem durch den Formylrest und verdient noch weitere systematische Untersuchung; während z. B. Isochlorin e_4 und seine Mesoverbindung relativ recht stabil sind, jedenfalls die Purpurinreaktion unter den üblichen Bedingungen (unter Durchleiten von Sauerstoff ist noch nicht geprüft) nicht eingehen, tritt sofort Aktivierung ein, wenn der Formylrest in 6-Stellung sich befindet. Ähnliches gilt für die Propionsäuregruppe in 7-Stellung; während diese in der Mehrzahl der Pyrrolfarbstoffe durch völlige Indifferenz ausgezeichnet ist, tritt doch die Hämatinsäurebildung fast immer glatt ein, wird eine ihrer Methylengruppen reaktionsfähig, sowie der Formylrest in γ-Stellung steht; es tritt dann die Neopurpurinreaktion[3]) ein, wobei allerdings auch die überzähligen Wasserstoffatome in 7,8-Stellung eine Rolle spielen, denn in der Porphyrinreihe konnte bis jetzt eine ähnliche Reaktion noch nicht festgestellt werden. Durch systematische Untersuchung ist dies vielleicht doch erreichbar.

Bekannt sind nunmehr eine Reihe von Chlorin-kernaldehyden, Rhodin g und seine Abkömmlinge, die den Formylrest in Kern II haben, weiter eine Reihe von Formylkörpern mit der Aldehydgruppe in Kern I[4]), und hier ist ein Aldehyd in Kern III beschrieben, ein zweiter, das interessante 6-Formyl-

[1]) H. Fischer u. H. Gibian, A. **552**, 158 bzw. 165 (1942).

[2]) H. Fischer u. E. Stier, A. **542**, 238 (1939).

[3]) H. Fischer u. M. Strell, A. **540**, 232 (1939) und weitere Arbeiten im Druck.

[4]) H. Fischer u. H. Walter, A. **549**, 45 (1941).

meso-phyllochlorin ist in Bearbeitung. Alle sind spektroskopisch verschieden, was am besten erklärt wird durch die von uns aufgestellten Chlorinformeln (vgl. I), in denen ja die vier verschiedenen Kerne ungleich sind. Gelegentlich soll auch die Synthese von Körpern, die den Formylrest in Kern IV tragen, angegangen werden und wir zweifeln nicht daran, daß auch hier wieder ein abweichender spektroskopischer Befund erhoben wird. Der spektrale Grundtyp dieser Körper ist jedoch immer der gleiche, das Purpurinspektrum.

Versuche.

Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Meso-isochlorin e_4-dimethylesterkupfer.

Meso-isochlorin e_1-brom-dimethylester.

Zu 200 mg der Kupferverbindung, die in 50 ccm, über Chlorcalcium getrocknetem Chloroform gelöst sind, gibt man 3 ccm frisch hergestelltes Harnstoffchlorid und 1—2 g Zinntetrabromid. Man hält zunächst bei mäßiger Temperatur. Wenn das anfänglich starke Aufschäumen nachgelassen hat, kocht man noch 2 Stunden. Dann verdampft man das Chloroform und zersetzt nicht umgesetztes Harnstoffchlorid durch Methanol. Die Suspension gibt man nun in 3 Liter Äther. Das Zinnhydroxyd wird durch Waschen mit Wasser, dann mit verdünntem Ammoniak entfernt. Mit 10-proc. Salzsäure entzieht man Iso-chloroporphyrin und viel Ausgangsmaterial. Mit Diazomethan wird in der üblichen Weise verestert. In 15-proc. Salzsäure geht dann ausschließlich ein Produkt, das im Spektrum dem Meso-methylphäophorbid a sehr ähnlich ist. Nach Chromatographie aus Äther über Aluminiumoxyd krystallisiert es aus Aceton–Methanol in prächtigen, an den Enden abgeschrägten Prismen. Ausbeute 5 Proc. Zersetzungspunkt gegen 130°.

3,889 mg Subst. (bei 65° i. Hochv. getr.): 9,012 mg CO_2, 2,399 mg H_2O. — 2,249 mg Subst.: 0,177 ccm N_2 (24°, 715 mm). — 4,273 mg Subst.: 0,690 ccm $^n/_{100}$-$AgNO_3$.

$C_{35}H_{41}O_4N_4Br$	Ber.	C 63,53	H 6,24	N 8,46	Br 12,06
(661,65)	Gef.	„ 63,81	„ 6,35	„ 8,15	„ 12,62.

$c = 14{,}35$ mg/100 ccm Aceton

$\Delta_a^{rot} = -0{,}03$; $[\alpha]_{(20)}^{rot} = -210$

$\Delta_a^{weiß} = +0{,}06$; $[\alpha]_{(20)}^{weiß} = +420$.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{664{,}6—644{,}3}_{654{,}5}$; II. 609,7; III. 530,8; IV. $\underbrace{512{,}4—498{,}2}_{505{,}3}$;

End-Abs. 432.

Reihenfolge der Intensitäten: I, IV, III, II.

Beim Erhitzen beginnt die Substanz von 130° ab aufzuschäumen. Beim weiteren Erhitzen resultiert Meso-isochlorin e_4 und Iso-chloroporphyrin e_4. Kochen mit Eisessig führt ebenfalls zu Meso-isochlorin e_4, während mit methylalkoholischem Kali keine spektroskopische Änderung eintritt.

Der Sitz des Bromatoms im Molekül konnte nicht festgestellt werden. Im Spektrum und in seinen Reaktionen ist es mit dem von H. Fischer und H. Kellermann (Veröffentlichung erfolgt demnächst) dargestellten 6-Brom-meso-isochlorin e_4 jedenfalls nicht identisch.

Meso-phyllochlorin-brom-methylester.

Arbeitsvorschrift wie beschrieben. Der Zersetzungspunkt liegt bei etwa 120°.

3,701 mg Subst. (bei 65° i. Hochv. getr.): 0,609 ccm $^n/_{100}$-$AgNO_3$.

$C_{33}H_{39}O_2N_4Br$ (603,63) Ber. Br 13,24 Gef. Br 12,89.

$c = 15{,}18$ mg/100 ccm Aceton

$\Delta_a^{rot} = 0{,}0$; $[\alpha]_{(20)}^{rot} = 0$

$\Delta_a^{weiß} = +0{,}06$; $[\alpha]_{(20)}^{weiß} = +396$

$\Delta_a^{grün} = +0{,}15$; $[\alpha]_{(20)}^{grün} = +993$.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{664{,}6—644{,}3}_{654{,}5}$; II. 609,7; III. 530,8; IV. $\underbrace{512{,}4—498{,}2}_{505{,}3}$;

End-Abs. 432.

Reihenfolge der Intensitäten: I, IV, III, II.

In den Reaktionen stimmt es mit Meso-isochlorin e_4-brom-dimethylester überein. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz unter Aufschäumen bei 120°. Bei höherem Erhitzen entstehen *Meso-phyllochlorin* und *Phylloporphyrin.*

Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Meso-purpurin 3-methylester-kupfer.

γ-Formyl-brom-pyrroporphyrin-methylester.

Arbeitsvorschrift wie vorher. Das Reaktionsprodukt wird dann in 3 Liter Äther gegeben und mit Diazomethan verestert. Mit 2-proc. Salzsäure wird wenig γ-Formyl-pyrroporphyrin und mit 5-proc. Salzsäure ein aus Äther in langen Nadeln krystallisierendes Porphyrin entzogen, dessen Spektrum durch sehr verwaschene Banden ausgezeichnet ist. Selbst in Pyridin ist es verhältnismäßig schwer löslich. Ausbeute: 15 Proc. Schmelzp. 224°.

3,630 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 8,610 mg CO_2, 1,918 mg H_2O. — 4,700 mg Subst.: 1,996 mg AgJ.

$C_{33}H_{35}O_3N_4Br$	Ber.	C 64,38	H 5,74	OCH_3 5,04
(615,6)	Gef.	„ 64,69	„ 5,91	„ 5,61.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 634,6; II. 623,0; III. 578,8; IV. 542,3; V. 508,5; End-Abs. 440.

Reihenfolge der Intensitäten: I, V, IV, III, II.

γ-Formyl-brom-pyrroporphyrin gibt beim Erhitzen mit Eisessig oder mit methylalkoholischem Kali keine spektroskopische Änderung.

Meso-isochlorin e_4-6-methyläther-dimethylester.

500 mg Meso-isochlorin e_4-dimethylester-kupfer werden in 30 ccm Chlormethyläther gelöst. Bei 0° gibt man Zinntetrabromid in kleinen Portionen unter Umschütteln hinzu, so lange, bis die anfangs blaugrüne Farbe nach schmutzig- bis rotbraun umgeschlagen hat. Man läßt dann noch 15 Minuten bei Zimmertemperatur stehen und gießt in 1 Liter Eiswasser. Nach einer weiteren Stunde wird abfiltriert. Das rohe Kupferkomplexsalz des „Ätherkörpers" hat sich in Krusten an der Glaswandung abgesetzt. Ausbeute etwa 80 Proc.

Das salzsaure, blaugrüne Filtrat enthält ein Gemisch von Porphyrinen. Durch Neutralisieren mit verdünntem Ammoniak werden sie in Äther getrieben. Bei der chromatographischen Analyse aus Aceton über Aluminiumoxyd wird neben Isochloroporphyrin e_4 *Desoxophyllerythrin* isoliert, das in prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 264° krystallisiert.

Der Mischschmelzpunkt mit Material anderer Darstellung ergab keine Depression.

Das rohe Kupferkomplexsalz des „Ätherkörpers" wird zur Entkupferung in Portionen von 500 mg mit 5 ccm Bromwasserstoffsäure–Eisessig 15 Minuten geschüttelt. Man gießt in 200 ccm 15-proc. Salzsäure und treibt nach Neutralisieren mit verdünntem Ammoniak in 3 Liter Äther. Mit Diazomethan wird nachverestert. Mit 2-proc. Salzsäure entzieht man wenig Porphyrin und Chlorin. In 7-proc. Salzsäure geht schließlich der „Ätherkörper", der in frischen Äther getrieben wird. Aus Aceton–Methanol krystallisiert er in prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 159°. Ausbeute rund 60 Proc.

4,148 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 10,863 mg CO_2, 2,820 mg H_2O. — 3,704 mg Subst.: 0,302 ccm N_2 (26°, 723 mm). — 4,233 mg Subst.: 4,509 mg AgJ.

$C_{37}H_{46}O_5N_4$	Ber.	C 71,13	H 7,42	N 8,95	OCH_3	14,86
(624,75)	Gef.	„ 71,42	„ 7,61	„ 8,82	„	14,17.

$c = 29{,}98$ mg/100 ccm Aceton.

$$\Delta_\alpha^{\text{weiß}} = -0{,}20; \quad [\alpha]_{(20)}^{\text{weiß}} = -668.$$

Spektrum in Pyridin–Äther:

I. 670,0—640,3; (655,2) II. 600,4; III. 551,5; IV. 527,9;
V. 508,9—486,4; (497,5) End-Abs. 435.

Reihenfolge der Intensitäten: I, V, II, IV, III.

Das Spektrum des „Ätherkörpers" ist gegenüber dem von Meso-isochlorin e_4 sehr deutlich nach Rot verschoben. Erhitzen mit Eisessig oder mit methylalkoholischem Kali ergibt keine spektroskopische Änderung. Ebenso beständig erweist sich die Substanz gegenüber konz. Schwefelsäure und gegen

Kaliumpermanganat–Pyridin in der Kälte. Beim Erwärmen mit farbloser Jodwasserstoffsäure–Eisessig auf 50° (2 Minuten) tritt keine spektroskopische Änderung ein, bei höherem und längerem Erhitzen (70°, 5 Minuten) wird die Äthergruppe abgespalten. Es resultiert *Iso-chloroporphyrin e_4*.

Kupferkomplexsalz. Aus 100 mg „Ätherkörper" in Chloroform-Methanol dargestellt. Es krystallisiert in Nadeln. Schmelzp. 170°. Ausbeute 80 mg.

4,174 mg Subst. (bei 65° i. Hochv. getr.): 9,382 mg CO_2, 2,430 mg H_2O, 0,444 mg CuO. — 3,755 mg Subst.: 0,277 ccm N_2 (19°, 713 mm). — 4,233 mg Subst.: 2,740 mg AgJ.

$C_{36}H_{42}O_5N_4Cu$	Ber.	C 64,13	H 6,31	N 8,31	OCH_3 9,01	Cu 9,22
(674,31)	Gef.	„ 64,09	„ 6,51	„ 8,09	„ 8,55	„ 8,70.

$c = 15{,}14$ mg/100 ccm Aceton.

$$\Delta_\alpha^{\text{weiß}} = -0{,}19; \quad [\alpha]_{(20)}^{\text{weiß}} = -1260.$$

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{647{,}5—610{,}5}_{629{,}0}$; II. 580,9; III. 501,7; End-Abs. 436.

Reihenfolge der Intensitäten: I, III, II.

Auffallend ist, daß die Methoxylbestimmung nur zwei Methoxylgruppen ergab, obwohl das Produkt in Alkali und in verdünntem Ammoniak unlöslich ist. Die berechnete empirische Formel enthält gegenüber dem „Ätherkörper" eine Methoxylgruppe weniger. Das Spektrum ist gegenüber Meso-isochlorin e_4-dimethylester-kupfer nach Rot verschoben.

Meso-phyllochlorin-6-methyläther-methylester.

Die Darstellung erfolgte nach der vorstehend geschilderten Methode. Der Körper krystallisiert in Blättchen vom Schmelzpunkt 168°. Ausbeute 50 Proc.

3,843 mg Subst. (bei 65° i. Hochv. getr.): 10,410 mg CO_2, 2,752 mg H_2O. — 4,071 mg Subst.: 0,374 ccm N_2 (27°, 720 mm). — 3,240 mg Subst.: 2,680 mg AgJ.

$C_{35}H_{44}O_3N_4$	Ber.	C 73,58	H 7,80	N 9,85	OCH_3 10,88
(568,7)	Gef.	„ 73,19	„ 7,65	„ 9,90	„ 10,92.

$c = 28{,}60$ mg/100 ccm Aceton.

$$\Delta_\alpha^{\text{rot}} = -0{,}27; \quad [\alpha]_{(20)}^{\text{rot}} = -945.$$

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 670,0—640,3; 655,2 II. 600,4; III. 551,5; IV. 527,9;
V. 508,9—468,4; 497,5 End-Abs. 435.

Reihenfolge der Intensitäten: I, V, II, IV, III.

In ihren Reaktionen verhält sich die Verbindung wie Meso-isochlorin e_4-6-methyläther-dimethylester.

In Chloroform-Methanol wurde daraus das Kupferkomplexsalz dargestellt. Es konnte nur in amorphem Zustand isoliert werden. Schmelzpunkt 137°. Ausbeute 80 Proc.

3,808 mg Subst. (bei 65° i. Hochv. getr.): 9,317 mg CO_2, 2,580 mg H_2O, 0,467 mg CuO. — 3,205 mg Subst.: 0,258 ccm N_2 (25°, 724 mm). — 3,684 mg Subst.: 1,444 mg AgJ.

$C_{34}H_{40}O_3N_4Cu$	Ber. C 66,58	H 6,87	N 8,98	OCH_3 4,91	Cu 10,07
(616,31)	Gef. „ 66,74	„ 6,58	„ 8,75	„ 5,18	„ 9,81.

Also wurde auch hier eine Methoxylgruppe abgespalten.

$c = 14{,}78$ mg/100 ccm Aceton.

$$\Delta_a^{\text{weiß}} = -0{,}07: \quad [\alpha]_{(20)}^{\text{weiß}} = -475.$$

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 647,5—610,5; 629,0 II. 580,9; III. 501,7; End-Abs. 436.

Reihenfolge der Intensitäten: I, III, II.

γ-Formyl-pyrroporphyrin-6-methyläther-methylester.

Nach der auf S. 159 beschriebenen Methode wurde aus Mesopurpurin-3-Kupfer das rohe Kupferkomplexsalz obigen Porphyrins erhalten.

500 mg des rohen Kupferkomplexsalzes werden in 5 ccm Bromwasserstoffsäure-Eisessig 15 Minuten geschüttelt, dann in 200 ccm 15-proc. Salzsäure unter Rühren eingetragen und der Inhalt der salzsauren Lösung nach dem Neutralisieren in Äther gebracht. Mit 0,25-proc. Salzsäure entzieht man geringe Mengen eines Porphyrins (vgl. im folgenden), das spektroskopisch identisch ist mit dem Porphyrin, das mit 1-proc. Salz-

säure herausfraktioniert wird. Dieses Porphyrin krystallisiert in muschelförmigen Blättchen. Schmelzp. 279°. Ausbeute 10 Proc.

3,219 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 8,478 mg CO_2, 1,975 mg H_2O. — 2,879 mg Subst.: 0,238 ccm N_2 (17°, 716 mm). — 3,326 mg Subst.: 0,545 ccm $^n/_{50}$-KSCN.

$C_{35}H_{40}O_4N_4$	Ber.	C 72,14	H 7,26	N 9,61	OCH_3 10,65
(580,68)	Gef.	„ 71,84	„ 6,86	„ 9,15	„ 10,17.

Spektrum in Pyridin–Äther:

I. 625,1; II. 568,5; III 532,8; IV. 508,9—493,2; End-Abs. 432.
(verw.) 501,1

Reihenfolge der Intensitäten: IV, I, II, III.

Mit Benzoylchlorid tritt keine Reaktion ein.

Das mit 0,25-proc. Salzsäure entzogene Porphyrin stellt das *γ-Formyl-pyrroporphyrin-6-carbinol* dar. Mit dem entsprechenden Methyläther ist es spektroskopisch identisch. Es reagiert mit Benzoylchlorid.

Das Spektrum dieses *Benzoxykörpers* in Pyridin–Soda:

I. 632,3; II. 575,6; III. 554,2; IV. 516,6—497,1; End-Abs. 452.
506,8

Reihenfolge der Intensitäten: IV, III, II, I.

Meso-isochlorin e_4-6-carbinol-dimethylester.

500 mg rohes Kupferkomplexsalz des „Ätherkörpers" (II) werden mit 20 ccm Bromwasserstoffsäure–Eisessig 48 Stunden geschüttelt. Unter Turbinieren trägt man in 15-proc. eisgekühlte Salzsäure ein. Nach 2 Stunden wird in Äther getrieben und, nachdem mit sehr verdünntem Ammoniak neutral gewaschen, mit Diazomethan verestert. Man fraktioniert dann mit 2-proc. Salzsäure und treibt in frischen Äther. Wenn die Substanz zu der auf S. 165 beschriebenen Oxydation verwendet werden soll, dann genügt dieser Reinheitsgrad. Zur Analyse wurde wiederholt mit 0,5-proc. Salzsäure zwischen Äther fraktioniert und mehrmals mit Methanol extrahiert. Die Substanz konnte jedoch nur in amorphem Zustand isoliert

werden; auch durch Chromatographie aus Äther über Aluminiumoxyd und Herauslösen mit Eisessig war Krystallisation nicht zu erzielen. Schmelzp. 151°. Extraktionszahl 0,5. Ausbeute 15 Proc.

3,912 mg Subst. (bei 65° i. Hochv. getr.): 8,228 mg CO_2, 2,069 mg H_2O. — 3,950 mg Subst.: 0,680 ccm $^n/_{50}$-KSCN.

$C_{36}H_{44}O_5N_4$ (612,76)	Ber.	C 70,56	H 7,24	OCH_3	10,23
	Gef.	„ 70,29	„ 7,25	„	10,71.

$c = 19{,}80$ mg/100 ccm Aceton.

$$\Delta_\alpha^{\text{weiß}} = -0{,}10; \quad [\alpha]_{(20)}^{\text{weiß}} = -505.$$

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{673{,}8—648{,}9}_{661{,}4}$; II. 629,6; III. 617,9; IV. 559,1; V. 530,3;

VI. $\underbrace{514{,}7—490{,}2}_{502{,}5}$; End-Abs. 439.

Reihenfolge der Intensitäten: I, VI, V, III, IV, II.

Mit Benzoylchlorid tritt keine spektroskopische Änderung ein, dagegen steigt die Extraktionszahl auf 6. Mit farbloser Jodwasserstoffsäure–Eisessig reagiert die Verbindung bei kurzem Erwärmen nicht. Bei höherer Temperatur (70°) wird die Carbinolgruppe abgespalten; neben Meso-isochlorin e_4 entsteht in geringer Menge *Isochloroporphyrin* e_4. Bei der Bernsteinsäure- (220°) und der Brenzweinsäureschmelze (155°) entsteht *Desoxophyllerythrin*. Bei der Resorcinschmelze (180°) entsteht *Desoxo-phäoporphyrin* a_5, wie spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Chromsäure–Eisessig oxydiert bereits nach 10 Minuten zu *Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure*, die mit konz. Schwefelsäure beim Erwärmen auf 70° spektroskopische Änderung ergibt. Mit Chromsäure–Pyridin in der Kälte keine Reaktion, dagegen tritt bei 45° Oxydation zu *6-Formyl-meso-isochlorin* e_4*-dimethylester* ein, ebenso mit Permanganat–Eisessig nach 3 Minuten, bei der weiteren Einwirkung wird das Material zerstört. In bester Ausbeute wird der „6-Aldehyd" durch Oxydation mit Permanganat-Pyridin erhalten.

6-Formyl-meso-isochlorin e_4-dimethylester.

500 mg Meso-isochlorin e_4-6-carbinol-dimethylester werden in 50 ccm Pyridin gelöst, und mit 750 mg fein gepulvertem Kaliumpermanganat 3 Stunden geschüttelt. Man gießt in 2 Liter Äther und entfernt durch Waschen mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure gebildeten Braunstein und eventuell nicht umgesetztes Permanganat. Mit 7-proc. Salzsäure wird *rasch* wenig Porphyrin (spektroskopisch konnte bis jetzt nur Iso-chloroporphyrin e_4 festgestellt werden) und viel Chlorin herausfraktioniert. Der Restäther ist rotbraun gefärbt. Mit Aceton–Methanol wurde mehrmals extrahiert. Der Körper krystallisiert in Blättchen vom Schmelzp. 159°. Ausbeute 20 Proc.

3,260 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 8,589 mg CO_2, 2,215 mg H_2O. — 2,239 mg Subst.: 0,199 ccm N_2 (21°, 720 mm). — 4,863 mg Subst.: 0,810 ccm $^n/_{50}$-KSCN.

$C_{36}H_{42}O_5N_4$	Ber.	C 70,80	H 6,93	N 9,17	OCH_3 10,36
(610,74)	Gef.	„ 71,31	„ 7,25	„ 9,04	„ 10,33.

$c = 14{,}10$ mg/100 ccm Aceton.

$$\Delta_\alpha^{\text{weiß}} = +\,0{,}23; \quad [\alpha]_{(20)}^{\text{weiß}} = +\,1635.$$

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{709{,}5—657{,}2}_{683{,}4}$; II. 626,6; III. $\underbrace{546{,}7—533{,}1}_{539{,}9}$; IV. $\underbrace{516{,}5—492{,}6}_{504{,}6}$;

End-Abs. 438.

Reihenfolge der Intensitäten: IV, III, I, II.

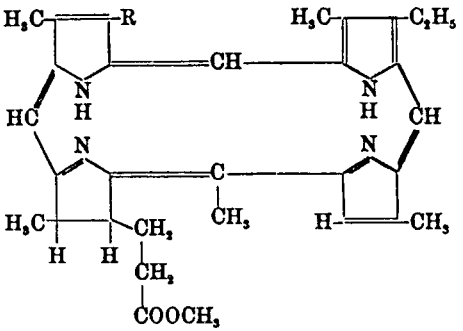
Hydroxylamin erzeugt Chlorinspektrum, ebenso methyl- und propylalkoholisches Kali. Das neu entstandene Chlorin konnte bis jetzt mit keinem der bekannten identifiziert werden. 15-proc. Salzsäure bewirkt sehr schnell Verharzung. Gegenüber Permanganat–Pyridin und Chromsäure–Pyridin erweist sich die Substanz bis zu 50° als resistent. Bei höherer Temperatur dagegen tritt Zersetzung ein.

Über Desvinyl-phyllochlorin, seine Teilsynthese und die des 2-Desvinyl-2-acetyl-phyllochlorins[1]);

von *Hans Fischer* und *Ferdinand Baláž*[2]).

(Eingelaufen am 12. August 1942.)

Für Teilsynthesen auf dem Chlorophyllgebiet sind Meso-phyllochlorin (II) und das noch unbekannte Desvinyl-phyllochlorin (I), das also zwei freie Methingruppen besitzt, wichtige Ausgangsmaterialien.



I: R = H
II: R = C_2H_5
III: R = CH=CH_2

Bei *Meso*-phyllochlorin (II) war vor allem die Vorfrage, ob das synthetische Meso-phyllochlorin[3]) in bezug auf die Anordnung der überzähligen Wasserstoffatome mit dem „natürlichen" Phyllochlorin (III) identisch ist oder nicht, zu beantworten. Das synthetische Meso-phyllochlorin wurde nach der Methode von H. Fischer und J. H. Helberger[3]) mit Amylat gewonnen, und es wurde zunächst zur weiteren Charakterisierung das Eisenkomplexsalz in schön krystallisierter Form

[1]) 118. Mitteilung zur Kenntnis der Chlorophylle; 117. Mitteilung A. 558, 146 (1942).

[2]) Dissertation Ferdinand Baláž, Technische Hochschule, München 1941.

[3]) A. 471, 286 (1929); vgl. auch H. Fischer u. H. Gibian, A. 550, 208 (1942).

dargestellt. Das synthetische Produkt schmolz bei 237°, während das optisch-aktive einen höheren Schmelzpunkt, nämlich 246°, zeigte.

Die Gewinnung des analytischen (aktiven) Phyllochlorins wurde erheblich verbessert durch Erhitzen von Chlorin e_6 in siedendem Naphtalin. Die Ausbeuten betrugen im Durchschnitt 30 Proc., während nach der Chinolinmethode[1]) nur 18 Proc. resultierten. Durch Hydrierung mit Palladium in Aceton wurde hieraus in bekannter Weise Meso-phyllochlorin erhalten[2]). Auch erschienen zum ersten Male äußerlich sichtbare Differenzen, nämlich in der Krystallform der Eisensalze: Das des analytischen Materials krystallisierte in Stäbchen, das des synthetischen in schiffchenförmigen Gebilden. Außerdem unterscheiden sich beide in der Löslichkeit in Äther, die für analytisches Eisensalz bedeutend geringer ist. Wie die Spektren der freien Chlorine, so sind auch die der Eisensalze identisch.

In üblicher Weise wurde außerdem das Kupfersalz des synthetischen Meso-phyllochlorins dargestellt. Es krystallisiert aus Eisessig in kupferroten Stäbchen vom Schmelzp. 147°. Bemerkenswert ist hier die leichte Dehydrierbarkeit beider Kupfersalze[3]).

Im übrigen läßt sich synthetisches Produkt mit Petroläther aus der Hülse extrahieren, analytisches ist dagegen sehr schwer löslich.

Den endgültigen Beweis für konstitutionelle Gleichheit oder Verschiedenheit der beiden Chlorine sollte schließlich die Totaloxydation mit Chromsäure–Schwefelsäure[4]) liefern.

Waren im Falle des synthetischen Chlorins die überzähligen Wasserstoffatome an einem anderen als dem Kern IV angeordnet, so mußte bei der Oxydation die saure Fraktion die leicht nachweisbare Hämatinsäure enthalten. Dies war jedoch ebensowenig der Fall, wie beim analytischen Meso-phyllochlorin. Dagegen zeichnete sich die Fraktion durch optische Aktivität aus (– 0,09°). Außerdem würde in dem genannten Falle die basische Fraktion statt Methyläthylmaleinimid und Citraconimid das hydrierte Methyläthylmaleinimid und Citraconimid oder aber Methyläthylmaleinimid und Methylsuccinimid ergeben, je nachdem, ob sich die Wasserstoffatome am Kern I und II, oder am Kern III befinden. Nach der

[1]) H. Fischer u. St. F. MacDonald, A. 540, 211 (1939).
[2]) H. Fischer u. St. Breitner, A. 522, 166 (1936).
[3]) H. Fischer u. K. Herrle, A. 524, 238 (1936); 527, 138 (1937).
[4]) H. Fischer u. H. Wenderoth, A. 537, 170 (1939).

Sublimation ergab die basische Fraktion des synthetischen Materials im mikroskopischen Bild völlige Übereinstimmung mit dem analytischen Produkt. In beiden Fällen zeigten sich klare große Krystalle neben weißen Auflagerungen. Auch die Schmelzpunkte zeigten große Ähnlichkeit. Nach der Resublimation des flüchtigsten Anteils besaß das Oxydationsprodukt des analytischen Chlorins einen Schmelzpunkt von 61°, während das des synthetischen bei 53° schmolz. Inzwischen war der einwandfreie Beweis der übereinstimmenden Konstitutionsanordnung des analytischen und synthetischen Materials erbracht worden[1]), und es erübrigte sich daher vorläufig die weitere Verfolgung dieser Beobachtungen.

Nunmehr richtete sich die Arbeit weiter auf die Gewinnung von Desvinyl-phyllochlorin zwecks Synthese des Vinyl-phyllochlorins, das für die weitere Synthese der Vinyl-chlorine sehr wichtig ist. Phyllochlorin-hämin ist bekannt[2]), und es lag nahe, hierauf die Resorcinschmelze, die ja aus den Eisensalzen die Vinylgruppen zur Abspaltung bringt, anzuwenden. In der Tat gab die Resorcinschmelze des Phyllochlorin-hämins in 40-proc. Ausbeute *2-Desvinyl-phyllochlorin.*

Dieses krystallisiert aus Petroläther (35°) in derben Prismen vom Schmelzp. 156°. Bemerkenswert ist, daß die Verwendung von höhersiedendem Petroläther (55°) bereits jede Krystallisation ausschließt, wie überhaupt dieses Chlorin in den meisten organischen Lösungsmitteln abnorm leicht löslich ist. Die Analyse ergab gut stimmende Werte, obwohl bei der CH-Bestimmung Schwerverbrennlichkeit beobachtet wurde. Das Spektrum ist gegenüber dem des Phyllochlorins stark nach Blau verschoben, weil ihm die Vinylgrupe fehlt.

So leicht löslich das freie Chlorin ist, so schwer sein Eisenkomplexsalz. Es krystallisiert bereits aus Äther in Nadeln vom Schmelzp. 209°. Die Enteisenung gelingt sowohl mit 80-proc. Schwefelsäure als auch mit Ferroacetat–Salzsäure.

Nachdem die Eigenschaften des 2-Desvinyl-phyllochlorins festgestellt waren, wurde seine Synthese aus dem entsprechenden Porphyrin angegangen. H. Fischer und St. F. Mac Donald[3]) erhielten bei der Darstellung von Phyllochlorin aus Chlorin e_6 neben Phylloporphyrin 2-Vinyl-phyllo*porphyrin.* Dieses, das auch nach der Naphtalinmethode ent-

[1]) H. Fischer u. H. Gibian, A. 550, 216, 237 (1942).

[2]) J. B. Conant, J. F. Hyde, W. W. Moyer u. E. M. Dietz, J. Am. Soc. 53, 365 (1931).

[3]) A. 540, 211 (1939).

steht (in geringer Menge wurde Chloroporphyrin e_5 beobachtet), konnte als Ausgangsmaterial für das bisher noch nicht bekannte *2-Desäthyl-phylloporphyrin* dienen.

Das Verfahren zur Isolierung des Vinylporphyrins wurde etwas abgeändert, so daß das Porphyringemisch nicht mehr aus der anfallenden 2-proc. Salzsäure direkt in den Äther getrieben, sondern zuerst durch Neutralisation ausgeflockt, dekantiert, filtriert und in trockenem Zustand mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff verestert wird. Dann erst wird in Äther übergeführt und die Trennung beider Porphyrine vollzieht sich wie bisher[1]).

Zunächst wurde das Hämin des Vinyl-phylloporphyrins dargestellt. Es ist in Eisessig sehr schwer löslich und krystallisiert in Prismen, die bei 288° schmelzen. Die Analyse ergab gute Werte, trotz des Vorhandenseins der Vinylgruppe, die häufig zu tiefe Resultate infolge unvollkommener Verbrennung bewirkt.

Die Abspaltung der Vinylgruppe aus dem Hämin gelingt glatt in der Resorcinschmelze, jedoch ist zum vollständigen Umsatz längeres und höheres Erhitzen erforderlich. Die besten Ergebnisse wurden bei 200° während 45 Minuten erzielt. Bemerkenswert ist, daß sich das entstehende 2-Desäthyl-phyllo*porphyrin*-hämin weder mit konz. noch mit 80-proc. Schwefelsäure enteisenen läßt. Auch in der Hitze läßt sich das Eisen nicht herausnehmen, wohl aber in der Kälte mit Ferroacetat–Salzsäure, also einem außerordentlich milden Mittel, das eben das stabil gebundene 3-wertige Eisen zur labilen Ferrostufe reduziert.

Das freie Desäthyl-phylloporphyrin krystallisiert aus Äther oder Aceton–Methylalkohol in flachen Nadeln vom Schmelzp. 214°. Die Extraktionszahl liegt bei 1. Das Spektrum ist gegenüber dem des Vinylkörpers stark blauverschoben und fast identisch mit dem von Phylloporphyrin. Ähnliche Verhältnisse treten auch beim Desvinyl-phyllo*chlorin* auf. Es ist im Spektrum mit Meso-phyllochlorin identisch. Porphyrine und Chlorine mit freien und äthylsubstituierten β-Methinen unterscheiden sich wie bekannt im Spektrum wenig.

Das für die Hydrierung zum Chlorin notwendige Eisenkomplexsalz des 2-Desäthyl-phylloporphyrins wurde auf übliche Weise dargestellt und krystallisiert aus Eisessig in Prismen vom

[1]) a. a. O.

Schmelzp. 290°. Es wurde in bekannter Weise mit Natriumamylat in Wasserstoffatmosphäre umgesetzt, und nach der Reoxydation der Perhydroverbindung mit Ferrichlorid wie üblich aufgearbeitet. Der Chlorinester krystallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 142°. Das Spektrum ist identisch mit dem von analytischem Material.

Es war nun zweckmäßig, vor den Acetylierungsversuchen am 2-Desvinyl-phyllo*chlorin* das 2-Desvinyl-2-acetyl-phyllochlorin auf anderem Wege darzustellen, um sein Verhalten zu studieren und festzustellen, ob sich überhaupt der Acetylrest in die Vinylgruppe überführen läßt. H. Fischer, W. Lautsch und K. H. Lin[1]) lagerten an die Vinylgruppe von Chlorin e_6 Bromwasserstoff an, hydrolysierten den Bromkörper zum Carbinol und erhielten durch Dehydrierung mit Kaliumpermanganat das 2-Desvinyl-2-acetyl-chlorin e_6. In analoger Weise wurde diese Reaktionsfolge an Phyllochlorin (III), das also in 2 die Vinylgruppe trägt, versucht.

Die Bromwasserstoffanlagerung gelang auch hier glatt in Eisessiglösung; es zeigte sich jedoch, daß reinstes Material erforderlich ist, ebenso völliger Luftabschluß. Mit unreinem Phyllochlorin tritt wohl die charakteristische Blauverschiebung des Spektrums ein, jedoch läßt sich die anschließende Hydrolyse nicht mehr durchführen. Tritt Luft zu dem Reaktionsgemisch, so erfolgt Substitution durch Brom und es entsteht ein Bromkörper noch unbekannter Konstitution, auf den demnächst näher eingegangen wird. Im Gegensatz zu der Arbeitsweise der oben genannten Autoren wurde beim Phyllochlorin die Reaktionslösung in Äther gegossen, der Eisessig entfernt, anschließend das 2,α-Brom-meso-phyllochlorin mit 15-proc. Salzsäure ausgezogen und während 48 Stunden zur Hydrolyse bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Chlorin wurde darauf wieder in Äther getrieben und verestert. Adsorption des Reaktionsproduktes an Aluminiumoxyd in Äther erwies sich als unbedingt notwendig, um unverändertes Phyllochlorin und Porphyrin zu entfernen. Das erhaltene 2,α-Oxy-mesophyllochlorin machte anfänglich Schwierigkeiten durch seine

[1]) A. **534**, 1 (1938).

überaus große Löslichkeit in allen Lösungsmitteln. Schließlich führte Extraktion mit Benzin (Siedep. 60—70°) zum Ziele. Das Carbinol krystallisiert in derben Prismen vom Schmelzpunkt 131°. Die Extraktionszahl liegt etwa bei 8. Das Spektrum ist gegen das des Phyllochlorins stark nach Blau verschoben. Die Ausbeute beträgt 60 Proc. d. Th.

Das Carbinol reagiert mit Benzoylchlorid in pyridinischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Rotverschiebung des Spektrums. Die Extraktionszahl der Benzoylverbindung erhöhte sich auf 13.

Durch Verkochen des 2,α-Brom-meso-phyllochlorins mit absolutem Methylalkohol wurde das Bromatom gegen Methoxyl ausgetauscht. Jedoch war der entstandene Methyläther trotz Fraktionierens und Chromatographie bisher nicht zur Krystallisation zu bringen. Das Spektrum ist von dem des 2,α-Oxy-meso-phyllochlorins nur wenig verschieden. Die Analyse ergab einwandfrei das Vorhandensein zweier Methoxylgruppen.

Aus 2,α-Oxy-meso-phyllochlorin konnte in glatter Reaktion durch Wasserabspaltung i. Hochv. bei 130° *Vinyl-phyllochlorin* erhalten werden. Die Identifizierung des Reaktionsproduktes erfolgte spektroskopisch.

Schließlich wurde 2,α-Oxy-mesophyllochlorin der Dehydrierung an der Carbinolgruppe unterworfen. Wie beim analogen Chlorin e_6-derivat, so gelang dies auch hier unter Verwendung von Kaliumpermanganat in pyridinischer Lösung. Die Reaktionsdauer erstreckte sich über 4 Tage. Trotzdem wurde beim Aufarbeiten noch verhältnismäßig viel unverändertes Ausgangsmaterial beobachtet. Längeres Schütteln mit Permanganat hatte keinen begünstigenden Einfluß auf die Ausbeute, die in der Regel etwa 20—25 Proc. der Theorie betrug. Das erhaltene *2-Desvinyl-2-acetyl-phyllochlorin* ist in Äther sehr schwer löslich. Die grünbraune Ätherfarbe und das purpurinartige vierbandige Spektrum weisen ebenso wie die hohe Extraktionszahl (14) auf eine Acetylgrupe hin. Die Substanz besitzt in Äther nur geringe Färbekraft. Sie krystallisiert aus Äther in äußerst zerbrechlichen lanzettförmigen Nadeln, die bei 206° schmelzen.

Das Acetyl-chlorin wurde durch ein Oxim charakterisiert. Bei dieser Reaktion verschwindet das Purpurinspektrum und macht einem

gewöhnlichen Chlorinspektrum Platz. Auch schlägt die Ätherfarbe nach rein Grün um. Die Extraktionszahl erhöht sich auf 16. Leider konnte infolge Materialmangels die Analyse nicht durchgeführt werden. Längeres Stehenlassen des Oxims in 20-proc. Salzsäure ergab wieder das Ausgangsmaterial.

2-Acetyl-phyllochlorin, das abnorm schwer löslich ist, ergibt mit Zinkacetat in Chloroform–Methylalkohol ein ebenso ungewöhnlich leicht lösliches Zinksalz. Es gelang bisher nur in einem einzigen Falle dieses Komplexsalz zur Krystallisation zu bringen. Aus Äther–Benzin krystallisierte es nach 5-wöchigem Stehen in prachtvoll stahlblau glänzenden Prismen vom Schmelzp. 151°. Leider konnte beim Umkrystallisieren nur mehr amorphes Produkt erhalten werden, auch nach Filtrieren durch eine Talkumsäule. Aluminiumoxyd erwies sich in diesem Falle als unbrauchbar, da das gesamte Material hartnäckig in der obersten Schicht festgehalten wurde, obwohl es quantitativ verestert war.

Löst man 2-Desvinyl-2-acetyl-phyllochlorinester-Zinkkomplexsalz in Methylalkohol und unterwirft es nach Zugabe von Platinoxyd der katalytischen Hydrierung, so läßt sich nach dem Entfernen des Zinks und einer Vorfraktion, die im wesentlichen aus „Perhydrochlorin" besteht, mit 7-proc. Salzsäure in mäßiger Ausbeute 2,α-Oxy-meso-phyllochlorin entziehen. Das Spektrum ist mit Material anderer Darstellung identisch.

Schließlich wurde die Einführung von Acetylresten in Desvinylphyllochlorin (I) versucht. Zur Verwendung gelangte das bereits erwähnte Eisensalz des Chlorins. Zunächst wurde Acetylchlorid als Acetylierungsmittel angewandt; es ließ sich jedoch in allen Fällen, sowohl mit Aluminiumchlorid als auch mit Zinntetrabromid, nur unverändertes Ausgangsmaterial isolieren, auch bei Durchführung der Versuche bei höherer Temperatur.

Günstiger verliefen die Versuche mit Essigsäureanhydrid. Hier konnte in guter Ausbeute ein Körper erhalten werden, der in Äther braune Farbe und das typische unscharfe vierbandige Purpurinspektrum aufwies. Er krystallisiert aus Äther in kurzen, schräg abgeschnittenen Prismen vom Schmelzp. 199°. Die Analyse stimmt *gut* auf einen *Diacetyl*körper. Der Vergleich mit dem auf oben beschriebenen Wege dargestellten 2-Desvinyl-2-acetyl-phyllochlorin ergab merkliche, wenngleich nicht starke Verschiedenheit. Die beiden Rotbanden des Spektrums des neuen Körpers sind gegenüber denen des Acetylchlorins aus Phyllochlorin etwas nach Rot verschoben, auch ist die

Extraktionszahl viel niedriger (10 statt 14). Mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Soda in pyridinischer Lösung entsteht vermutlich ein Dioxim, das jedoch bis jetzt noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Sein Spektrum ist gegen das des 2-Desvinyl-2-acetyl-phyllochlorin-oxims merklich nach Rot verschoben. Es sind also wiederum, wie zumeist bei zwei freien Methingruppen, zwei Acetylreste eingetreten, und wir versuchten nun zunächst, die γ-Methylgruppe mit in Reaktion zu bringen, und zwar durch Bromierung. Dies scheint in der Tat gelungen zu sein, denn bei der Einwirkung von Brom traten drei Bromatome ins Molekül ein, von denen ein Bromatom scheinbar labil ist. Zur Diskussion steht der Eintritt in die γ-Methylgruppe oder in 7- bzw. 8-Stellung.

Auch mit Hilfe der Formylierung scheinen weitere Fortschritte möglich zu sein, denn hier scheint nur ein Formylrest einzutreten. Hierüber erfolgt demnächst Mitteilung, ebenso über die mit Herrn H. Lichtenwald begonnene Totalsynthese des 2-Desäthyl-2-acetyl-phylloporphyrins, eine Arbeit, die aus äußeren Gründen unterbrochen werden mußte.

Versuche.

Eisenkomplexsalz des synthetischen Meso-phyllochlorins.

200 mg inaktiver Meso-phyllochlorinester werden in 20 ccm Eisessig in der Hitze gelöst und eine heiße Lösung von Ferroacetat und Kochsalz in Eisessig dazufiltriert. Die violette Farbe der Lösung schlägt rasch nach Grün um. Es wird noch 1 Minute weiter erhitzt und die Lösung nach dem Abkühlen in 2 Liter Äther gegossen. Hierauf wird mit Wasser Ferri- und Ferroacetat entfernt, mit Ammoniak der Eisessig und mit 10-proc. Salzsäure etwa nicht umgesetztes Chlorin. Der nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand wird mit siedendem Eisessig aufgenommen. Nach kurzer Zeit erfolgt Abscheidung schiffchenförmiger Krystalle mit rotem Oberflächenglanz und dem Schmelzp. 237°. Ausbeute 100 mg. Zur Analyse wird 2-mal mit Äther aus der Hülse extrahiert.

3,222 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 7,648 mg CO_2, 1,854 mg H_2O, 0,435 mg Fe_2O_3. — 3,275 mg Subst.: 0,251 ccm N_2 (23°, 723 mm). — 4,710 mg Subst.: 0,416 ccm $^n/_{50}$-KSCN. — 3,770 mg Subst.: 0,710 ccm $^n/_{100}$-$AgNO_3$.

$C_{33}H_{38}O_2N_4FeCl$ (613,6)

Ber.	C 64,54	H 6,24	N 9,13	OCH_3 5,05	Fe 9,10	Cl 5,78
Gef.	„ 64,74	„ 6,44	„ 8,60	„ 5,48	„ 9,44	„ 6,68.

Spektrum in Chloroform:

I. $\underbrace{617{,}7—597{,}1}_{605{,}9}$; End-Abs. 431,8.

Hämochromogenspektrum (Pyridin + Hydrazinhydrat):

I. $\underbrace{618{,}0—597{,}2}_{607{,}6}$; II. $\underbrace{561{,}4—549{,}3}_{555{,}4}$; III. $\underbrace{499{,}7—480{,}8}_{490{,}3}$; End-Abs. 441,4.

Reihenfolge der Intensitäten: III, II, I.

Kupferkomplexsalz. 200 mg inaktiver Meso-phyllochlorinmethylester werden in 15 ccm Chloroform heiß gelöst und eine siedende methylalkoholische Lösung von Kupferacetat hinzugegeben. Es wird noch einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und dann die abgekühlte Lösung in 2 Liter Äther gegossen, worauf mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Rückstand aus der Hülse mit Methylalkohol extrahiert, solange die Lösung blau abläuft. In der Hülse verbleibt Phyllo*porphyrin*-kupferkomplexsalz, während das *Chlorin*-komplexsalz in Lösung geht. Der Methylalkohol wird daraufhin verjagt und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Stäbchen vom Schmelzp. 150°. Zur Analyse wird 3-mal aus Eisessig umkrystallisiert.

4,440 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 10,872 mg CO_2, 2,336 mg H_2O, 0,560 mg CuO. — 3,787 mg Subst.: 0,325 ccm N_2 (24°, 715 mm). — 4,669 mg Subst.: 1,942 mg AgJ.

$C_{33}H_{38}O_2N_4Cu$ (585,89)

Ber.	C 67,59	H 6,54	N 9,56	OCH_3 5,29	Cu 10,85
Gef.	„ 66,77	„ 5,89	„ 9,28	„ 5,49	„ 10,07.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. $\underbrace{626{,}3—605{,}9}_{616{,}1}$; II. $\underbrace{573{,}5—559{,}5}_{566{,}5}$; III. Schatten bei 528,8;

IV. $\underbrace{504{,}3—491{,}8}_{498{,}1}$; End-Abs. 425,4.

Reihenfolge der Intensitäten: I, II, IV, III.

Vergleichende Totaloxydation des aktiven und des inaktiven Meso-phyllochlorins

Die Oxydationen wurden nach der Methode von H. Fischer und H. Wenderoth[1]) mit je 525 mg des Chlorins durchgeführt.

Substanz	Ausbeuten. Roh-fraktion	Basische Fraktion	Saure Fraktion	Optische Drehung
Analyt. Meso-phyllochlorin	463,8	115,4	189,6	– 0,09°
Synthet. Meso-phyllochlorin	452,8	181,1	174,7	0,00°

Darstellung von Phyllochlorin.

2 g feingepulvertes reines Chlorin e_6 werden auf einmal in 100 g siedendes Naphtalin eingetragen, die sich in einem 300-ccm-Rundkolben mit kurzem Steigrohr befinden. Es tritt lebhafte CO_2-Entwicklung ein, die man durch 4 Minuten langes Weiterkochen unter häufigem Umschütteln unterstützt. Hierauf läßt man auf etwa 100° abkühlen, und gießt den flüssigen Inhalt des Kolbens vorsichtig in 4 Liter Äther. Nach kräftigem Umschütteln werden Phyllo- und Vinyl-phylloporphyrin mit 2-proc. Salzsäure erschöpfend extrahiert und die ätherische Lösung gründlich mit Wasser gewaschen. Zur Entfernung von Chlorin e_4, Chloroporphyrin e_4, e_5 und e_6 wird nunmehr mit verdünntem Ammoniak (2 ccm 2 n-NH_3 auf 1 Liter Wasser) so lange durchgeschüttelt, bis dieses farblos abläuft. Nun wird mit 10-proc. Salzsäure das Phyllochlorin extrahiert, die salzsauren Auszüge 2-mal mit Äther ausgeschüttelt und durch Verdünnen mit Wasser das Chlorin in frischen Äther getrieben. Sodann wäscht man 3-mal mit destilliertem Wasser und verestert mit einer destillierten ätherischen Lösung von Diazomethan (aus 5 g Nitrosomethylharnstoff). Nach 20 Minuten wird durch Schütteln mit 2-proc. Salzsäure das überschüssige Diazomethan zerstört, wieder mit Wasser gewaschen und mit sehr verdünnter Kalilauge etwa noch unverestertes Chlorin entfernt. Nach abermaligem Durchschütteln mit destilliertem Wasser wird die ätherische Lösung zwecks Trocknung durch ein doppeltes Faltenfilter gegossen und bis auf 10 ccm eingeengt. Hierauf wird mit etwas siedendem Methylalkohol versetzt und zur Krystallisation stehen gelassen. Ausbeute 600—700 mg Phyllochlorinester.

Isolierung des Vinyl-phylloporphyrins. Die bei der Phyllochloringewinnung anfallenden 2-proc. Salzsäureauszüge, die das Phyllo- und Vinyl-phylloporphyrin-Gemisch enthalten, werden mit Natronlauge und zuletzt mit Natriumacetat genau neutralisiert, wobei die Porphyrine ausfallen. Man läßt über Nacht absitzen, gießt die überstehende klare Flüssigkeit fort und saugt den Niederschlag ab. Dieser wird gut gewaschen,

[1]) A. **587**, 170 (1939).

getrocknet und schließlich mit Petroläther aus der Hülse extrahiert, um anhaftendes Naphtalin zu entfernen. Von dem Rückstand in der Hülse werden 2 g mit 100 ccm gesättigter methylalkoholischer Salzsäure während 24 Stunden verestert und sodann in 4 Liter Äther getrieben. Nach gründlichem Waschen mit Wasser wird Unverestertes mit verdünnter Kalilauge entzogen und hierauf das Phylloporphyrin mit 0,8-proc. Salzsäure extrahiert. Mit 2-proc. Salzsäure wird Vinyl-phylloporphyrin ausgezogen, in frischen Äther getrieben und mit Diazomethan nachverestert. Dann wird wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute aus 2 g Chlorin e 50 mg Vinyl-phylloporphyrin.

2-Desvinyl-phyllochlorin-methylester.

400 mg Phyllochlorinmethylester-eisenkomplexsalz werden mit 1,5 g Resorcin innig verrieben und in drei Reagenzgläser von 5 cm Länge verteilt. Die Reagenzgläser werden sodann in ein auf 175° erhitztes Ölbad gesenkt und 15 Minuten dort gelassen. Zweckmäßig ist es, den geschmolzenen Inhalt öfters gut durchzurühren. Dann wird die Schmelze in 150 ccm Wasser gegossen, absitzen gelassen und abfiltriert. Der Filterrückstand wird in 20 ccm Eisessig gelöst, 10 ccm heiße Ferroacetatlösung dazu filtriert und nach dem Erkalten ebensoviel konz. Salzsäure dazugegeben. Es erfolgt fast sofort Umschlag von Smaragdgrün nach Schmutziggrün. Zur Vervollständigung der Enteisenung läßt man noch 10 Minuten stehen, treibt dann in 2 Liter Äther und wäscht mit Wasser Eisessig und Eisensalze heraus. Mit 3-proc. Salzsäure wird sodann Porphyrin entzogen, das Desvinyl-phyllochlorin mit 8—10-proc. Salzsäure extrahiert und in frischen Äther übergeführt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser wird verestert und die ätherische Lösung auf 5 ccm eingeengt. Diese konz. Esterchlorinlösung wird durch eine Aluminiumoxyd-Säule filtriert und mit Äther das Adsorbat entwickelt. Es treten von oben nach unten folgende Zonen auf: Zerstörtes Material, 2-Desäthyl-phylloporphyrin, Phyllochlorin, Desvinyl-phyllochlorin, alle als Ester. Letzterer wird aufgefangen und der Äther völlig, zuletzt i. V., verdampft. Der Rückstand wird mit Petroläther (35°) aus der Hülse extrahiert. Der 2-Desvinyl-phyllochlorinester krystallisiert in derben Prismen mit blauem Oberflächenglanz, vom Schmelzp. 156°. Die Lösungsfarbe ist leuchtend grün. Ausbeute 200 mg. Zur Analyse wird 3-mal mit Petroläther aus der Hülse extrahiert.

4,315 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 11,872 mg CO_2, 2,761 mg H_2O. — 4,562 mg Subst.: 0,473 ccm N_2 (26°, 720 mm). — 3,525 mg Subst.: 0,354 ccm $^n/_{50}$-KSCN.

$C_{31}H_{34}O_3N_4$ (496,3)	Ber.	C 75,10	H 7,12	N 11,32	OCH_3 6,26
	Gef.	„ 75,04	„ 7,16	„ 11,21	„ 6,33.

Spektrum in Pyridin-Äther: (Identisch mit Meso-phyllochlorin.)

I. 660,2—634,3; (647,3) II. 625,9...617,3; III. 607,0...597,6—589,5; (Dublett)

IV. 554,2...547,1...540,7; V. 522,6; VI. 506,4—480,7; (493,6) End-Abs. 428,4.

Reihenfolge der Intensitäten: I, VI, V, III, II, IV.

Spez. Drehung:

$[\alpha]_{20}^{690-720} = -775°$ (6,71 mg in 10 ccm Aceton, $\alpha = -0{,}52°$).

Eisenkomplexsalz. 200 mg Desvinyl-phyllochlorinester werden in 15 ccm Eisessig heiß gelöst und eine heiße Ferroacetatlösung, die eine Spatelspitze Natriumchlorid enthält, hinzufiltriert. Es wird noch einige Minuten auf dem siedenden Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlen in 2 Liter Äther gegossen. Durch Waschen mit Wasser werden die Eisensalze entfernt, mit Ammoniak der Eisessig. 15-proc. Salzsäure entzieht etwa nicht umgesetztes Chlorin. Hierauf wird trocken filtriert und bis auf 20 ccm eingeengt. Nach Zugabe von 1—2 ccm Eisessig wird auch der letzte Ätherrest verjagt. Das Eisensalz krystallisiert nach längerem Stehen in prismatischen Nadeln von rotem Oberflächenglanz und grüner Durchsicht. Schmelzp. 209°. Ausbeute quantitativ. Zur Analyse wird 3-mal mit Äther aus der Hülse extrahiert.

3,888 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 9,094 mg CO_2, 2,023 mg H_2O, 0,523 mg Fe_2O_3. — 3,878 mg Subst.: 0,328 ccm N_2 (20°, 726 mm). — 3,885 mg Subst.: 0,346 ccm $^n/_{50}$-KSCN.

$C_{31}H_{34}O_3N_4FeCl$ (585,59)

Ber.	C 63,64	H 5,69	N 9,59	OCH_3 5,31	Fe 9,55
Gef.	„ 63,79	„ 5,82	„ 9,41	„ 5,53	„ 9,41.

Spektrum in Chloroform:

I. 614,8—600,3; (607,6) Schatten bei 545,9; End-Abs. 427,8.

Reihenfolge der Intensitäten: I, II.

Hämochromogenspektrum:

I. 617,9—598,2; 608,1 II. 561,4—550,6; 556,0 III. 496,0—482,1; 489,1 End-Abs. 434,7.

Reihenfolge der Intensitäten: I, II, III.

Spez. Drehung.

$[\alpha]_{20}^{690-720} = -1000^0$ (4,00 mg in 10 ccm Aceton, $\alpha = -0{,}04^0$).

Eisenkomplexsalz von 2-Vinyl-phylloporphyrinester.

200 mg des Esters werden in der Hitze in 10 ccm Eisessig gelöst und 5 ccm heiße Ferroacetatlösung, die etwas Natriumchlorid enthält, dazufiltriert. Das Hämin scheidet sich fast sofort in schwarz glänzenden, beiderseits schräg abgeschnittenen Prismen mit brauner Durchsicht ab, die bei 288° schmelzen. Man saugt nach mehrstündigem Stehen ab, wäscht zuerst mit 50-proc. Essigsäure und dann mit heißem Wasser. Ausbeute 140 mg. Das Eisensalz wurde als Rohprodukt analysiert.

3,278 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 7,796 mg CO_2, 1,688 mg H_2O, 0,429 mg Fe_2O_3. — 4,089 mg Subst.: 0,343 ccm N_2 (19°, 712 mm). — 3,787 mg Subst.: 0,338 ccm $^n/_{50}$-KSCN.

$C_{33}H_{34}O_5N_4FeCl$ (609,59)

Ber.	C 64,96	H 5,62	N 9,19	OCH_3	5,09	Fe 9,16
Gef.	„ 64,86	„ 5,76	„ 9,18	„	5,53	„ 9,15.

Spektrum in Chloroform:

I. 658,7—639,0; 648,9 II. 557,4—535,8; 546,6 III. 521,0—587,7; 554,4 End-Abs. 447,9.

Reihenfolge der Intensitäten: III, II, I.

Das Spektrum ist sehr unscharf.

Hämochromogenspektrum:

I. 567,3—549,3; 558,3 II. 533,8—514,5; 524,2 End-Abs. 494,2.

Reihenfolge der Intensitäten: I, II.

2-Desäthyl-phylloporphyrinmethylester.

400 mg Vinyl-phylloporphyrinester-hämin werden mit 2 g Resorcin innig verrieben, in vier kurzen Reagenzgläsern in ein auf 200° erhitztes Ölbad gesenkt und während 45 Minuten unter häufigem Umrühren dort belassen. Die Temperatur soll 200° nicht unterschreiten. Hierauf werden die Schmelzen aus

dem Ölbad genommen und nach dem Abkühlen mit Äther verrieben. Das Hämin wird abgesaugt und gut mit Äther gewaschen. Sodann enteisent man die Substanz mit Ferroacetat–Salzsäure, treibt in Äther und entzieht das 2-Desäthylphylloporphyrin mit 3-proc. Salzsäure; man überführt durch Neutralisieren in frischen Äther, verestert und engt ein, worauf nach Zugabe von Methylalkohol Krystallisation eintritt. Zur Reinigung löst man in Chloroform und adsorbiert an eine Chloroform–Aluminiumoxyd-Säule. Die das Porphyrin enthaltende Zone wird herausgeschnitten und aus der Extraktionshülse mit Chloroform, dem etwas Methylalkohol zugesetzt ist, extrahiert. Es krystallisiert aus Aceton–Methylalkohol in zu Büscheln vereinigten flachen Nadeln vom Schmelzp. 214°. Ausbeute 160 mg. Zur Analyse wird 3-mal aus Aceton–Methylalkohol umkrystallisiert.

3,392 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 9,400 mg CO_2, 2,141 mg H_2O. — 3,062 mg Subst.: 0,301 ccm N_2 (20°, 724 mm). — 3,038 mg Subst.: 0,306 ccm $^n/_{50}$-KSCN.

$C_{31}H_{34}O_2N_4$	Ber.	C 75,26	H 6,93	N 11,34	OCH_3 6,28
(494,29)	Gef.	„ 75,58	„ 7,06	„ 10,91	„ 6,25.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 632,0; II. 605,2 (sehr schwach); III. 585,4...575,2...566,3; IV. $\underbrace{540,5—529,3}_{534,9}$; V. $\underbrace{512,5—489,5}_{501,0}$; End-Abs. 432,4.

Reihenfolge der Intensitäten: V, III, IV, I, II.

Das Spektrum ist mit dem des Phylloporphyrins identisch.

Eisensalz. Wird in üblicher Weise dargestellt. Es krystallisiert aus Eisessig in kurzen gedrungenen Prismen vom Schmelzp. 290°.

Spektrum in Chloroform:

I. $\underbrace{548,5—532,8}_{540,7}$; II. $\underbrace{528,3—487,6}_{507,9}$; End-Abs. 441,9.

Reihenfolge der Intensitäten: II, I.

Sehr unscharf.

Hämochromogenspektrum:

I. 556,1; II. 547,4; III. $\underbrace{530,6—514,8}_{522,7}$; End-Abs. 457,0.

Reihenfolge der Intensitäten: III, II, I.

Teilsynthetischer 2-Desvinyl-phyllochlorinester.

200 mg 2-Desäthyl-phylloporphyrin-hämin werden in 40 ccm Isoamylalkohol aufgeschlämmt, 3 g klein geschnittenes Natrium auf einmal zugegeben und sofort Wasserstoff hindurchgeleitet. Sodann wird unter Rückfluß am Sandbad zum Sieden erhitzt, worauf nach kurzer Zeit Grünfärbung eintritt. Nach 25 Minuten werden etwa 15 ccm Alkohol zugesetzt und noch einige Minuten weiter gekocht. Hierauf wird abgekühlt, und dann läßt man — immer noch im Wasserstoffstrom — durch den Kühler 50 ccm 15-proc. Salzsäure zufließen, wobei intensive Blaufärbung eintritt. Nach abermaligem Abkühlen wird in 2 Liter Äther getrieben und einige Male mit Wasser gewaschen. Hierbei tritt die purpurrote Färbung des „Perhydrochlorins" auf. Dieses wird mit 18-proc. Salzsäure ausgezogen, wozu etwa 300 ccm nötig sind. Die salzsauren Auszüge werden zweimal mit Äther ausgeschüttelt, mit 100 ccm Wasser verdünnt und dann auf 40° erwärmt. Man gibt eine Lösung von 3 g Eisenchlorid in 30 ccm Wasser zu und läßt etwa 30 Minuten bei 40° einwirken. Dann kühlt man ab und bringt das entstandene Desvinyl-chlorin in Äther, wäscht gut mit Wasser, verestert und dampft den Äther ab. Das Chlorin krystallisiert aus Äther–Petroläther in Nadeln vom Schmelzp. 147°. Zur Analyse wird zweimal mit Äther aus der Hülse extrahiert und mit Petroläther zur Krystallisation gebracht.

3,491 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 9,616 mg CO_2, 2,462 mg H_2O.

$C_{31}H_{36}O_2N_4$ (496,3) Ber. C 75,10 H 7,12 Gef. C 75,12 H 7,89.

Das Spektrum ist identisch mit dem von analytischem Material.

2,α-Oxy-meso-phyllochlorinester aus Phyllochlorin.

500 mg Phyllochlorinester werden in einer Flasche mit Glasstöpsel mit 25 ccm Bromwasserstoff–Eisessig übergossen und 24 Stunden geschüttelt. Die Lösung wird sodann in 2 Liter Äther gegossen, durch Zugabe von Wasser wird das Chlorin in den Äther getrieben und der Eisessig herausgewaschen. Hierauf zieht man das 2,α-Brom-meso-phyllochlorin mit 15-proc. Salzsäure aus und läßt die salzsauren Auszüge zur Hydrolyse 2 Tage lang stehen. Dann wird das ent-

standene 2,α-Oxy-mesophyllochlorin wieder in Äther aufgenommen, die Lösung neutral gewaschen und verestert. Der Äther wird bis auf 5 ccm abgedampft und der Chlorinester durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd von Beimengungen befreit. Die ätherische Lösung wird nunmehr vollkommen, zuletzt i. V., abgedampft, und der Rückstand mit Benzin vom Siedep. 60—70° aus der Hülse extrahiert. Das Carbinol krystallisiert in derben Prismen von blauem Oberflächenglanz und dem Schmelzp. 131°. Ausbeute 300 mg. Zur Analyse wird 5-mal mit Benzin aus der Hülse extrahiert.

3,926 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 10,579 mg CO_2, 2,613 mg H_2O. — 3,701 mg Subst.: 0,353 ccm N_2 (24°, 715 mm). — 4,620 mg Subst.: 1,978 mg AgJ.

$C_{33}H_{40}O_3N_4$	Ber.	C 73,29	H 7,46	N 10,37	OCH_3 5,74
(540,34)	Gef.	„ 73,49	„ 7,45	„ 10,31	„ 6,08.

Spektrum in Äther:

I. 662,7—633,5; II. 624,5...617,8; III. 606,4...598,2—589,5;
(I: 648,1; III: Dublett)

IV. 555,5...548,2...541,4; V. 524,1; VI. 510,3—480,7; End-Abs. 437,6.
(VI: 495,5)

Reihenfolge der Intensitäten: I, VI, III, V, IV, II.

Spez. Drehung:

$[\alpha]_{20}^{690-720} = -657°$ (5,78 mg in 10 ccm Aceton, $\alpha = -0{,}038°$).

2,α-Methoxy-meso-phyllochlorinester.

An 200 mg Phyllochlorin wird, wie soeben beschrieben, Bromwasserstoff angelagert und die Lösung nunmehr bei 40° i. V. eingeengt. Der trockene spröde Lack wird sodann mit 25 ccm absolutem Methylalkohol 20 Minuten unter Rückfluß gekocht und die lebhaft rotviolett gewordene Lösung in 2 Liter Äther gegossen. Durch Waschen mit schwach ammoniakalischem Wasser wird das entstandene Bromhydrat zerlegt, der Äther getrocknet und eingeengt. Zur Reinigung wird durch Aluminiumoxyd filtriert, die ätherische Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Benzin vom Siedep. 60—70° aus der Hülse extrahiert. Das 2,α-Methoxy-meso-phyllochlorin fällt amorph an und schmilzt bei 130—140°. Zur Analyse wird 3-mal mit Benzin aus der Hülse extrahiert.

3,251 mg Subst. (bei 60° i. Hochv. getr.): 0,49 ccm $^n/_{50}$-KSCN.

$C_{36}H_{44}O_3N_4$ (582,4) Ber. 2 OCH_3 10,65 Gef. 2 OCH_3 9,35.

Spektrum in Äther:

I. 667,2—635,5; II. 620,8; III. 609,2...601,8—590,3; IV. 555,8
651,4 596,1
...549,0...541,8; V. 524,2; VI. 510,0—481,5; End-Abs. 433,4.
495,8

Reihenfolge der Intensitäten: I, VI, III, V, IV, II.

Das Spektrum ist mit dem des 2,α-Oxy-mesophyllochlorins fast identisch.

2-Desvinyl-2-acetyl-phyllochlorinester.

500 mg 2,α-Oxy-meso-phyllochlorinester werden in 70 ccm Pyridin gelöst und 2 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat zugegeben. Das Ganze wird 5 Tage lang kräftig geschüttelt. Dann wird in Äther gegossen und das Permanganat samt dem gebildeten Braunstein herausgewaschen. Hierauf entfernt man das Pyridin durch wiederholtes Ausschütteln mit 3-proc. Salzsäure und entzieht anschließend mit 8—10-proc. Salzsäure nicht umgesetztes Ausgangsmaterial. Mit 14-proc. Salzsäure wird sodann das Acetylchlorin entzogen und in frischen Äther gebracht, verestert, die grünbraun gefärbte ätherische Lösung trocken filtriert und bis auf wenige Kubikzentimeter eingeengt. Das Chlorin krystallisiert in blättrigen, leicht zerbrechlichen, lanzettförmigen Nadeln von brauner Farbe, blauem Oberflächenglanz und dem Schmelzp. 206°. Ausbeute 100 mg. Zur Analyse wird 3-mal aus Aceton–Methylalkohol umkrystallisiert.

3,860 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 10,370 mg CO_2, 2,320 mg H_2O. — 2,875 mg Subst.: 0,294 ccm N_2 (23°, 726 mm). — 3,395 mg Subst.: 1,667 mg AgJ.

$C_{32}H_{38}O_3N_4$	Ber. C 73,56	H 7,12	N 10,40	OCH_3 5,76
(538,33)	Gef. „ 73,27	„ 6,72	„ 11,26	„ 6,49.

Spektrum in Pyridin-Äther:

I. 691,7—652,0; II. Max. bei 616,6 (unscharf); III. 547,5—536,0;
671,8 541,8
IV. 517,9—494,7; End-Abs. 444,7.
506,3

Reihenfolge der Intensitäten: I, IV, III, II.

Das Spektrum ist stark verwaschen.

Zinkkomplexsalz. 100 mg Substanz werden wie üblich mit Zinkacetat umgesetzt, die Lösung in Äther gegossen, dieser mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt, worauf Benzin zugesetzt wird. Nach 5-wöchigem Stehen erfolgte Krystallisation in zu Büscheln vereinigten, prächtig blauglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 151°. Ausbeute 50 mg.

Spektrum in Äther:

I. $\underbrace{669{,}1—631{,}8}_{650{,}5}$; II. $\underbrace{611{,}1—596{,}3}_{603{,}7}$; End-Abs. 454,4.

Reihenfolge der Intensitäten: I, II.

2, α-Oxy-mesophyllochlorin aus 2-Desvinyl-2-acetyl-phyllochlorin-zinkkomplexzalz.

10 mg 2-Desvinyl-2-acetyl-phyllochlorin-zinksalz werden in Methylalkohol gelöst und nach Zugabe von Platinoxyd katalytisch hydriert. Nach 2 Stunden wird vom Katalysator abfiltriert, mit konz. Salzsäure entzinkt und in Äther getrieben. Nach Entnahme einer Vorfraktion mit 3-proc. Salzsäure wird das 2, α-Oxy-mesophyllochlorin mit 8-proc. Salzsäure extrahiert. Es ist spektroskopisch mit Material anderer Darstellung identisch.

Benzoylverbindung von 2,α-Oxy-mesophyllochlorin.

10 mg 2,α-Oxy-mesophyllochlorin werden in 3 ccm Pyridin gelöst und mit etwas Benzoylchlorid versetzt. Man läßt 30 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt dann in Äther. Nach Waschen mit Wasser und 3-proc. Salzsäure entzieht man den Farbstoff mit 13-proc. Salzsäure und überführt ihn in frischen Äther.

Spektrum in Äther:

I. $\underbrace{668{,}3—636{,}7}_{652{,}5}$; II. 628,6...621,5; III. 612.4...$\underbrace{604{,}9—591{,}1}_{598{,}0}$;

IV. Max. bei 550,2; V. 525,0; VI. $\underbrace{512{,}2—480{,}9}_{496{,}6}$; End-Abs. 439,6.

Reihenfolge der Intensitäten: I, VI, III, V, IV, II.

Das Spektrum ist gegen das des Ausgangsmaterials nach Rot verschoben.

Phyllochlorin aus 2,α-Oxy-mesophyllochlorin.

10 mg 2,α-Oxy-mesophyllochlorinester werden in einem Reagenzglas bei einem Vakuum von 0,1 mm auf 135° erhitzt. Nach $^1/_2$ Stunde wird die Schmelze in Pyridin gelöst und Äther zugegeben. Das Spektrum ist mit dem von Phyllochlorin identisch.

Ausbeute 195 mg reinstes Material aus 350 mg Carbinol. Schmelzpunkt 190°, Mischschmelzpunkt mit Phyllochlorin anderer Darstellung vom Schmelzp. 187°: 189°. Die Diazoessigesterreaktion ist positiv. Zur Analyse wird 2-mal aus Äther–Methylalkohol umkrystallisiert.

4,859 mg Subst. (bei 80° i. Hochv. getr.): 13,475 mg CO_2, 3,416 mg H_2O.

$C_{33}H_{38}O_2N_4$ (522,33) Ber.: C 75,82 H 7,33 Gef.: C 75,63 H 7,87

$[\alpha]_{20°}^{690-720\,m\mu} = -832°$ (6,73 mg in 20 ccm Aceton: $\alpha = -0{,}28°$).

Oxim des 2-Desvinyl-2-acetyl-phyllochlorins.

20 mg 2-Acetyl-phyllochlorinester werden in 8 ccm Pyridin mit je 50 mg Hydroxylamin-hydrochlorid und wasserfreier Soda 15 Minuten unter Rückfluß gekocht. Es erfolgt bald Umschlag nach Grün. Nach dem Abkühlen wird durch Ansäuern in Äther getrieben.

Spektrum in Äther:

I. 670,9—635,3 (653,1); II. Max. bei 621,7; III. 604,6—590,0 (597,3); IV. Max. bei 549,2; V. 527,6—522,0 (524,8); VI. 511,4—478,5 (494,9); End-Abs. 436,0.

Reihenfolge der Intensitäten: I, VI, III, V, IV, II.

2-Desvinyl-2,6-diacetyl-phyllochlorin.

100 mg Desvinyl-phyllochlorinmethylester-hämin werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und eine Spatelspitze Zinntetrabromid zugegeben. Es tritt bald Braunfärbung auf, die nach $^1/_2$ Stunde ihren Höhepunkt erreicht. Nunmehr wird in Wasser gegossen, worin sich nach kurzer Zeit das Essigsäureanhydrid löst, während das Eisensalz ausflockt. Dieses wird abgesaugt, in Eisessig gelöst und mit Ferroacetat enteisent. Nach 10 Minuten wird in Äther getrieben, mit 5-proc. Salzsäure eine Vorfraktion entnommen und das Acetylierungsprodukt mit 10-proc. Salzsäure ausgezogen, in frischen Äther überführt und verestert. Die Ätherlösung besitzt eine rotbraune Färbung und zeigt typisches Purpurinspektrum. Der Äther wird abgedampft und das Chlorin mit Methylalkohol gefällt. Es krystallisiert in kurzen schräg abgeschnittenen Prismen vom Schmelzp. 199°. Es ist in Äther ziemlich schwer löslich.

Ausbeute an Rohprodukt 50 mg. Zur Analyse wurde 3-mal aus Aceton–Methylalkohol umkrystallisiert.

3,624 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 9,501 mg CO_2, 2,341 mg H_2O. — 3,383 mg Subst.: 0,280 ccm N_2 (22°, 723 mm). — 2,892 mg Subst.: 2,480 ccm $^n/_{50}$-$Na_2S_2O_3$. — 3,160 mg Subst.: 0,286 ccm $^n/_{50}$-KSCN.

$C_{35}H_{40}O_4N_4$ (580,34)

Ber.	C 72,36	H 6,95	N 9,66	O 11,03	OCH_3 5,35
Gef.	„ 71,50	„ 7,23	„ 9,11	„ 11,43	„ 5,62.

Spektrum in Aceton–Äther:

I. 695,4—651,8; 673,6 II. 624,4—614,6; 619,5 III. Schatten bei 562,3;
IV. 548,0—536,0; 542,0 V. 517,3—494,6; 505,9 End-Abs. 444,0.

Reihenfolge der Intensitäten: I, V, IV, II, III.

$[\alpha]_{20°}^{690—720\,m\mu} = -752°$ (3,99 mg in 20 ccm Aceton: $\alpha = -0{,}15°$).

Dioxim. 20 mg Acetylierungsprodukt werden in 8 ccm Pyridin mit je 50 mg Hydroxylamin-hydrochlorid und wasserfreier Soda 15 Minuten unter Rückfluß gekocht. Es erfolgt bald Umschlag nach Grün. Nach dem Abkühlen wird durch Ansäuern in Äther getrieben, mit Wasser gewaschen, mit 10-proc. Salzsäure der Farbstoff extrahiert, in frischen Äther übergeführt und nachverestert.

Spektrum in Pyridin–Äther.

I. 679,6—648,7; 664,1 II. Schatten bei 629,2; III. 609,0—594,7; 601,9
IV. 557,0—548,7; 552,9 V. 530,2—523,2; 526,7 VI. 506,5—487,9; 497,2 End-Abs. 434,1.

Reihenfolge der Intensitäten: I, VI, III, V, IV, II.

Bromierung von 2-Desvinyl-phyllochlorinester.

100 mg Desvinyl-phyllochlorinmethylester werden in 20 ccm Chloroform gelöst und 4 ccm 10-proc. Brom–Eisessig zugegeben. Nach Stehen über Nacht wird das überschüssige Brom mit Aceton entfernt und die Lösung nach einigem Stehen in 2 Liter Äther gegossen. Durch Waschen mit Wasser werden Aceton und Eisessig entfernt, durch Ausziehen mit 10-proc. Salzsäure Porphyrine und nicht bromiertes Desvinyl-chlorin. Der Tribromkörper wird mit 15-proc. Salzsäure extrahiert und in

frischen Äther übergeführt, der sich braunviolett färbt. Man wäscht gründlich mit Wasser, und verestert mit Diazomethan nach. Hierauf wird die ätherische Lösung eingeengt und durch eine Aluminiumoxyd-Säule filtriert. Man fängt den braunvioletten Anteil ab — es ist noch eine grüne Beimengung vorhanden — und engt die Lösung weitgehend ein. Nach kurzem Stehen krystallisiert der Tribromkörper in schräg abgeschnittenen blauschimmernden Prismen von rotbrauner Durchsicht und dem Schmelzp. 182°. Ausbeute 30 mg. Zur Analyse wird 3-mal aus Äther umkrystallisiert.

3,565 mg Subst. (bei 100° i. Hochv. getr.): 1,499 ccm $^n/_{100}$-$AgNO_3$.

$C_{31}H_{33}O_2N_4Br_3$ (733,03) Ber. Br 32,75 Gef. Br 33,60.

Spektrum in Pyridin–Äther:

I. 687,6—656,6; (672,1) II. Schatten bei 637,2; III. 625,1—606,3; (615,7)
IV. Schatten bei 564,7; V. 541,5—529,5; (535,5) VI. 516,4—492,8; (504,6) End-Abs. 437,2.

Reihenfolge der Intensitäten: I, VI, V, III, IV, II.

Das Spektrum erscheint gegen das Ausgangsmaterial stark rotverschoben.

(Abgeschlossen am 30. Oktober 1942.)

Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. H. Wieland, München; für den Anzeigenteil: Anton Burger, Berlin-Tempelhof — Verlag Chemie, G. m. b. H. (Geschäftsführer: Senat. e. h. H. Degener), Berlin W 35, Woyrschstr. 37
Zur Zeit ist Anzeigen-Preisliste Nr. 3 gültig — Printed in Germany
Druck: Metzger & Wittig, Leipzig

Über Ozonide und ihre Spaltung[1]);

von *Alfred Rieche*, *Richard Meister* und *Hermann Sauthoff*.

Mit 3 Figuren im Text.

[Aus den chemischen Laboratorien der Universitäten Leipzig und Erlangen.]

(Eingelaufen am 3. September 1942.)

I. Die Konstitution der monomolekularen Ozonide.

Es ist das große Verdienst von Harries, vor etwa 30 Jahren durch die ersten umfassenden Arbeiten über die Einwirkung von Ozon auf organische Verbindungen, sowie über die Natur der Ozonide und ihre Spaltung die Grundlagen für die wichtige Methode des „Ozonabbaus" zum Zwecke der Konstitutionsermittlung geschaffen zu haben. Ihm selbst gelang

[1]) Die ersten Versuche, über die in dieser Arbeit berichtet wird, reichen bis in das Jahr 1928 zurück. Eine Veröffentlichung der Ergebnisse im Zusammenhang ist in der Zeitschriftenliteratur bisher noch nicht erfolgt. Lediglich in der Monographie „Alkylperoxyde und Ozonide", Steinkopff 1931, sind die ersten wichtigen Ergebnisse niedergelegt worden. Vgl. auch Sitzungsber. der phys.-med. Soz. Erlangen 61, 369—391 (1929 bis 1930). Daneben befinden sich noch an verschiedenen Stellen der Literatur verstreut einzelne kurze Mitteilungen von uns [z. B. Z. Ang. 43, 628 (1930); 45, 441 (1932); B. 65, 1274 (1932)]; „Die Bedeutung der organischen Peroxyde für die chemische Wissenschaft und Technik", Enke 1936, S. 37; DRP. 565158. Die Veröffentlichung der Ergebnisse sollte eigentlich einmal im Zusammenhang nach völligem Abschluß der ursprünglich sehr breit angelegten Arbeit erfolgen. Aus äußeren Gründen konnte die Bearbeitung einzelner der angeschnittenen Fragen nicht mehr zu Ende geführt werden, und es besteht leider auch keine Hoffnung, sie in absehbarer Zeit fortzuführen. Deshalb soll nun eine zusammenfassende Veröffentlichung der bisher gewonnenen Ergebnisse erfolgen. Dies erscheint uns um so notwendiger, als offensichtlich unsere verschiedenen kurzen Mitteilungen, insbesondere über den Nachweis der Konstitution der Ozonide und den Verlauf ihrer Spaltung wohl von vielen Fachgenossen übersehen worden sind; denn sonst würde es nicht so häufig vorkommen, daß noch falsche Formulierungen angewandt werden.

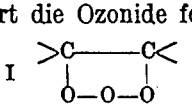
es mit Hilfe dieser Methode, Aussagen über den Bau, insbesondere über die Lage der Doppelbindungen bei zahlreichen Naturstoffen zu machen.

Obwohl von späteren Bearbeitern die Richtigkeit der Ergebnisse und Folgerungen von Harries, die er aus dem Ozonabbau zog, meistens bestätigt werden konnten, bestand bei ihm noch keine volle Klarheit über den chemischen Bau der Ozonide, sowie über den genauen Reaktionsablauf bei ihrer Spaltung unter den verschiedenen Bedingungen.

Wir mußten aber auf Grund der von uns an zahlreichen organischen Peroxyden gewonnenen Erfahrungen in die von Harries gegebenen Formulierungen für die Ozonide selbst, sowie die Formulierung für einen Teil der daraus durch Spaltung entstehenden Peroxyde starke Zweifel setzen. Auch die Deutung des Ablaufs der Spaltung, wie sie Harries gab, läßt sich zu wesentlichen Teilen nicht mit unseren an Peroxyden gewonnenen Erkenntnissen vereinbaren.

Wenn wir im Laufe der folgenden Abhandlung öfter dazu kommen, die Arbeiten von Harries und seinen Mitarbeitern einer Kritik zu unterziehen und oft zu anderen Schlüssen kommen, so bezieht sich das fast immer nur auf die Deutung der Befunde. Im Laufe der Nacharbeitung seiner Angaben haben wir fast immer wieder feststellen müssen, daß die Versuchsergebnisse und Beobachtungen von Harries richtig waren, so daß wir seine große Experimentierkunst immer wieder bewundern müssen. Wenn die Deutung seiner Befunde vielleicht oft nicht die richtige war, so liegt das daran, daß ihm damals wichtige Erkenntnisse auf dem Gebiet der organischen Peroxyde, die wir heute besitzen, noch nicht zur Verfügung standen.

Harries formuliert die Ozonide folgendermaßen[1]):



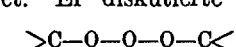
I

Die C—C-Bindung soll also zunächst noch erhalten geblieben sein, das Ozon hat sich nur an die Doppelbindung „addiert". Zu diesem Ergebnis gelangt er unter anderem durch refraktometrische Untersuchungen an verschiedenen Ozoniden, bei denen ungefähr die Werte für 3 Äthersauerstoffatome gefunden wurden. Die Atomrefraktionen für den peroxydischen

[1]) A. 374, 302 (1910).

Sauerstoff waren damals noch nicht bekannt. Sie sind erst später von uns ermittelt worden[1]) und liegen über den Werten für das Äthersauerstoffatom. Ohne vergleichende Messungen der Refraktionswerte für den Sauerstoff an reinsten einfachen Alkylperoxyden und reinen, ähnlich gebauten Ozoniden durchzuführen, ist es nicht möglich, mit Hilfe der Werte für die Molekularrefraktion Aussagen über den Bindungszustand des Sauerstoffs zu machen.

Auch Harries empfand, daß sich die Eigenschaften der Ozonide nicht immer mit der oben gegebenen Formulierung erklären lassen; denn bei der katalytischen Hydrierung von Ozoniden wurden weder Glykole erhalten noch das Ausgangsolefin zurückgebildet. Er diskutierte daher noch folgende Formulierung:



Hiergegen sprach aber seiner Meinung nach vor allem die Beobachtung, daß Mesityloxyd-ozonid und Fumarsäureozonid beim Zerfall teilweise wieder Mesityloxyd bzw. Fumarsäure zurückbilden sollten. Es wurde später von Pummerer und Richtzenhain[2]) gezeigt, daß beim Mesityloxyd-ozonid keine Rückbildung von Mesityloxyd erfolgt, sondern nur die normalen Spaltprodukte entstehen, ferner, daß die Fumarsäure zu reaktionsträge ist, um mit Ozon zu reagieren. Die Ozonisierung von Maleinsäure- und Fumarsäureestern verläuft dagegen normal.

Jedenfalls erscheint es als ausgeschlossen, daß eine Verbindung, in der 3 Sauerstoffatome hintereinander gereiht sind, so verhältnismäßig beständig ist, wie es viele Ozonide sind.

Es besteht wohl kein Zweifel darüber, daß das Ozon sich zunächst an die Doppelbindung anlagert[3]). Auf Grund seiner Untersuchungen über die Autoxydation von Olefinen und unter Erörterung der Versuchsergebnisse von Harries kommt Staudinger[4]) zu einer wesentlich glücklicheren Formulierung

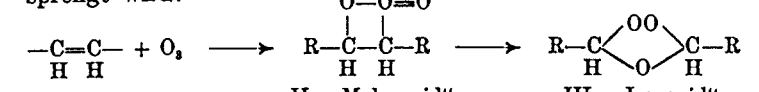
[1]) Rieche, B. 62, 218 (1929).

[2]) A. 529, 33 (1937); vgl. auch Briner u. Frank, Helv. 21, 1297 (1938).

[3]) Vgl. auch E. Erdmann, J. pr. 85, 78 (1912).

[4]) B. 58, 1088 (1925).

der Ozonide durch Aufstellung seiner Acetalformel. Nach Staudinger lagert sich ein unbeständiges Ozonanlagerungsprodukt, das er „Molozonid" nennt, um zu einem cyclischen Acetal, das er „Isozonid" nennt, wobei die C-C-Bindung gesprengt wird:



II „Molozonid" III „Isozonid"

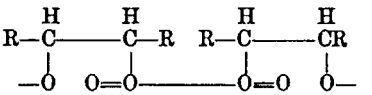
Als Beweis für die Acetalformel führt Staudinger unter anderem die bekannte Tatsache an, daß bei der Reduktion der Ozonide keine Glykole erhalten werden, sondern Aldehyde bzw. Ketone, bei der hydrolytischen Spaltung entstehen Säuren und Aldehyde. Schließlich bildet die Leichtflüchtigkeit und Destillierbarkeit der Ozonide einfacher Olefine ein weiteres Argument für eine acetalartige Formulierung. Staudinger wies auch auf die Analogie des Zerfalls von Isozoniden mit den von Acetalen und Ketonperoxyden durch Wasser und Säuren hin und deutete die Hydroperoxyd-Bildung als hydrolytischen Vorgang. Schließlich weist er darauf hin, daß die Richtigkeit seiner Formulierungen noch durch Versuche erhärtet werden müsse. Diese genannten Tatsachen allein scheinen auch uns die Richtigkeit der Acetalformel noch nicht genügend zu beweisen, und wir haben uns daher bemüht, weiteres beweisendes Versuchsmaterial zu erbringen.

Schließlich beobachtete Harries bei der Ozonisierung einfacher olefinischer Kohlenwasserstoffe neben den leichtsiedenden monomeren Ozoniden noch hochsiedende Anteile, die ebenfalls auf Ozonide stimmende analytische Werte ergaben, aber ganz andere physikalische Eigenschaften hatten, insbesondere bei der Molekulargewichtsbestimmung vielfach die doppelte Molekülgröße ergaben[1]).

Die von Harries gewählte Formulierung dieser Verbindungen, die er zunächst als dimere Ozonide anspricht, ist sehr unwahrscheinlich. Das Vorliegen der doppelten Molekülgröße wird übrigens von Harries in einer späteren Arbeit selbst in Zweifel gesetzt[2]).

[1]) A. 390, 248 (1912). [2]) A. 410, 1 (1915).

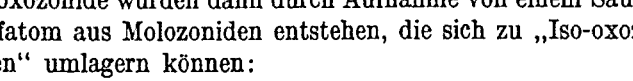
Staudinger vermutet, daß diese sogenannten dimeren Ozonide vielleicht zerfallene Polymere seien. In Anlehnung an die Ergebnisse bei polymeren Äthylenperoxyden (die er als „Moloxyde" bezeichnet) formuliert Staudinger die polymeren Ozonide als Polymerisationsprodukte von „Molozoniden":



Danach müßten sich die polymeren Ozonide von den dimeren und monomeren grundsätzlich unterscheiden, z. B. auch im Gehalt an aktivem Sauerstoff. Bei den „Molozoniden" dieses Typs wäre danach auch die C-C-Bindung noch erhalten. Aus verschiedenen Gründen glaubten wir, den polymeren Ozoniden eine andere Konstitution zuteilen zu müssen.

Weiterhin stellte Harries fest, daß bei energischer Einwirkung von hochkonz. Ozon oder häufig auch bei der weiteren Behandlung von Ozoniden mit Ozon noch Sauerstoff aufgenommen wird. Diese Produkte enthalten auf 1 Molekül Ozonid etwa noch 1 Atom Sauerstoff mehr, und sie werden daher von Harries als „Oxozonide" bezeichnet[1]). Mit Rücksicht auf die zuweilen verhältnismäßig hohe Beständigkeit solcher „Oxozonide", wie z. B. des „Butylen- und Propylenoxozonids", glaubten wir, Zweifel in die Richtigkeit der Formulierung setzen zu müssen.

Staudinger[2]) äußert mit Vorbehalt, daß polymere Ketonperoxyde mit den Oxozoniden zu vergleichen seien. Er unterscheidet zwischen „Moloxozoniden" und „Iso-oxozoniden" Moloxozonide würden dann durch Aufnahme von einem Sauerstoffatom aus Molozoniden entstehen, die sich zu „Iso-oxozoniden" umlagern können:



Im Laufe unserer Arbeiten über Peroxyde haben wir viele, bisher noch unbekannte Alkylperoxyde hergestellt und ihre

[1]) Harries u. Häffner, A. 374, 330 (1910); vgl. auch die zusammenfassende Arbeit: Harries, A. 410, 1 (1915).

[2]) B. 58, 1089 (1925).

physikalischen und chemischen Eigenschaften, insbesondere ihren Zerfall unter den verschiedensten Einflüssen genau untersucht. Wir konnten daher die Hoffnung haben, gleichsam als Nutzanwendung der bei den Peroxyden gewonnenen Erkenntnisse durch vergleichende Untersuchung von Ozoniden und Peroxyden die oben angedeuteten noch offenen Fragen auf dem Ozonidgebiet zu beantworten.

Wir haben im Laufe dieser Arbeit versucht, vor allem folgende Fragen einer Klärung näherzubringen:

1. Welches ist die Konstitution der ersten faßbaren Einwirkungsprodukte des Ozons auf Olefine? Entspricht die von Harries gewählte Formulierung für die Ozonide oder die Acetalformel von Staudinger besser den Tatsachen?

2. Gibt es dimere und polymere Ozonide, und welches ist ihre Konstitution?

3. Welches ist der genaue Ablauf der Ozonanlagerungsreaktion unter Lösen der Doppelbindung und schließlich auch der C-C-Bindung?

4. Gibt es „Oxozonide" als definierte Verbindungen?

5. Welches ist der Reaktionsablauf der hydrolytischen Spaltung von Ozoniden, und welche Peroxyde entstehen dabei?

6. Wie erfolgt die Spaltung von monomeren und mehrfach molekularen Ozoniden sowie von „Oxozoniden" unter verschiedenen Bedingungen?

Herstellung reiner monomerer Ozonide.

Für eine vergleichende physikalisch-chemische Untersuchung von Ozoniden und den entsprechenden Alkylperoxyden war die Herstellung möglichst reiner Ozonide notwendig. Wie bereits erwähnt, hat schon Harries die Reindarstellung von Ozoniden einfacher Olefine in flüssiger Phase zum Zwecke der refraktometrischen Untersuchung unternommen[1]).

[1]) Harries u. Häffner, A. 374, 330 (1910); B. 41, 3098 (1908); Harries u. Koetschau, B. 42, 3305 (1909); Harries u. Evers, A. 383, 238 (1912); 390, 237 (1912). Briner hat sich später ebenfalls mit der Ozonisierung einfacher Olefine vornehmlich in Gasphase befaßt: Helv. 12, 529 (1929).

Die Herstellung der Ozonide, insbesondere des Butylenozonids und Äthylenozonids, wurde im wesentlichen unter Verwendung der Harries-schen Arbeitsweise durchgeführt. Als zweckmäßigstes Lösungsmittel erwies sich, wie auch Harries schon fand, verflüssigtes Chlormethyl, das mit Bromwasser und Kalilauge gereinigt wurde. Wichtig ist es, die geringsten Spuren von Feuchtigkeit auszuschließen, da sie die Spaltung der Ozonide einleiten und zu starken Verunreinigungen Veranlassung geben, indem das Ozon auf die Spaltprodukte weiter abbauend einwirkt. Es wurde deshalb eine Apparatur entwickelt, die es gestattet, alle Operationen bis zur Isolierung des Ozonids unter völligem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit vorzunehmen[1]).

Für die durchzuführenden optischen Untersuchungen an Ozoniden erwies es sich als störend, daß im Ozonisator bei Verwendung von Bombensauerstoff immer Spuren von Stickoxyden entstehen. Das Ozon wird daher zur Reinigung durch $^n/_{100}$-NaOH geleitet. Zwar tritt auch bei dieser geringen Alkalikonzentration eine geringe Zersetzung des Ozons ein.

Der so häufig für Ozonisierungen als Lösungsmittel verwendete Eisessig ist recht ungeeignet; denn er ist äußerst hygroskopisch, wirkt selbst spaltend und kann nur schwer wieder entfernt werden.

Es sollte für die Zwecke der Konstitutionsermittlung mittels der Ozonmethode zunächst in jedem Falle einmal angestrebt werden, ein möglichst reines Ozonid zu machen, um später eine wirklich eindeutige Spaltung durchführen zu können. Soweit die Olefine darin löslich sind, empfiehlt es sich, als Lösungsmittel Chlormethyl oder Chloräthyl zu verwenden. Ölsäureozonid haben wir mit gutem Erfolg auch in Essigester hergestellt, allerdings waren zuweilen im nachgeschalteten Phosphorpentoxydrohr leichte Verpuffungen zu beobachten. Auch Tetrachlorkohlenstoff erwies sich bei der Ozonisierung von Ölsäure als gut brauchbar.

Das Ozon wird zweckmäßig mit Phosphorpentoxyd nachgetrocknet in nicht zu weiträumigen Röhren, in denen sich Glaswolle befindet, die mit Phosphorpentoxyd bestäubt ist. Die geringe am Phosphorpentoxyd stattfindende Zersetzung ist dabei ohne weiteres in Kauf zu nehmen. Bei allen Ozonisierungen ist es richtig, die Reaktion nicht zu lange hinzuziehen, da sonst hauptsächlich polymere Ozonide entstehen und auch schon eine gewisse Zersetzung stattfindet. Bei Verwendung von Chlormethyl als Lösungsmittel kann man einen 10-proc. Ozonstrom flott einleiten, ohne befürchten zu müssen, daß nichtverbrauchtes Ozon weggeht, da Chlormethyl Ozon sehr gut löst. Das Ende der Reaktion ist zwar an der Blaufärbung des Chlormethyls durch gelöstes Ozon zu erkennen, doch ist es zweckmäßig, etwas vorher abzubrechen. Spuren von Metallsalzen in der zu ozonisierenden Substanz oder in Lösungsmitteln wirken sich sehr nachteilig aus, da sie eine intramolekulare Zersetzung des Ozonids

[1]) Eine genaue Beschreibung mit Skizze der Apparatur ist in der Dissertation von H. Sauthoff, Erlangen 1931, gegeben. Vgl. auch „Alkylperoxyde und Ozonide", S. 139.

herbeiführen, eine Reaktion, über die später noch berichtet wird. Auf die Spaltprodukte wirkt dann das Ozon weiter ein.

Zur Herstellung des *Butylenozonids* diente reinstes 2,3-Butylen, das aus sekundärem Butylalkohol durch Wasserabspaltung mit P_2O_5 gewonnen wurde. Der sekundäre Butylalkohol wurde durch Reduktion von Methyläthylketon mittels Natrium in ätherischer Lösung erhalten[1]). Nach der Ozonisierung in Chlormethyl und dem Abdunsten des Lösungsmittels erhält man bei der fraktionierten Destillation das monomere Butylenozonid. Nach wiederholter Fraktionierung bis zur Konstanz des Brechungsexponenten siedet das reine Produkt bei 27° und 60 mm. Es hinterbleibt eine nach längerem Evakuieren zähflüssig werdende Masse, die mehrfach molekulares Butylenozonid darstellt.

Das *Äthylenozonid* wurde in derselben Weise gewonnen. Auch hier läßt sich ein leichtflüchtiges monomeres Produkt abdestillieren, das äußerst explosiv und in flüssiger wie in Gasform sehr stoßempfindlich ist, während ein dickflüssiger Rückstand hinterbleibt, der, wie später noch gezeigt wird, ein mehrfach molekulares Äthylenozonid darstellt. Die Befunde von Harries bezüglich des Anfalls zweier Ozonide konnten also voll bestätigt werden. Dies sei besonders im Hinblick auf die Versuche von Briner[2]) hervorgehoben, der bei der Ozonisierung von gasförmigem Äthylen ein Ozonid anderer Eigenschaft erhielt als Harries. Wir kommen auf die Frage der Konstitution dieses Produktes später noch zurück.

Bei der Ozonisierung der verschiedensten Olefine konnte von uns niemals eine labile Vorstufe — etwa entsprechend den „Molozoniden" Staudingers — gefaßt werden, die sich zum echten Ozonid umlagert. Die Ozonisierung und Aufarbeitung erfolgte im allgemeinen unter den denkbar mildesten Bedingungen. Falls wirklich ein Molozonid auftrat, das eine gewisse Beständigkeit besitzt, so hätte man im Falle des Äthylens oder Butylens dessen Umlagerung zum normalen Ozonid im Laufe der Isolierung, z. B. durch eine Erwärmung oder andere Anzeichen beobachten müssen. Also scheint die Umlagerung des

[1]) Das in einer Ausbeute von 10—15 Proc. als Nebenprodukt erhaltene Pinakon ließ sich übrigens durch Krystallisation in 2 Komponenten zerlegen, die beide denselben Siedepunkt von 90,5° bei 11 mm und gleichem Brechungsindex hatten. Das eine Produkt schmilzt bei 49°, das andere bleibt ölig. Diese Beobachtung wurde schon früher von Selinsky u. Kaprivin, C. 1898, I, 383 beschrieben. Ihre Richtigkeit wurde aber später von Braun u. Kittel, M. 27, 808 (1906) bestritten. Wir halten danach das Auftreten zweier stereoisomerer Formen des Pinakons für wahrscheinlich.

[2]) Helv. 12, 154 (1929).

Ozon-Anlagerungsproduktes unter Spaltung der C–C-Bindung zum Acetal normalerweise sehr rasch und bei sehr tiefer Temperatur zu erfolgen.

Pummerer und Richtzenhain[1]) stellen fest, daß für das Entstehen von Primärozoniden bisher keine Anhaltspunkte vorhanden sind. Wenn überhaupt, so können sie sich nur als unbeständige Durchgangsstufen bilden. Es ist übrigens auch energetisch unwahrscheinlich, daß die Reaktion auf einer Zwischenstufe, die gegenüber dem Isozonid ein sehr großes Energiegefälle haben muß, stehen bleibt. Es wäre aber immerhin denkbar, daß Verbindungen mit Doppelbindung existieren, bei denen diese Umlagerung unter Trennung der C-C-Bindung behindert ist. Zunächst erschien es so, als lägen beim Mesityloxyd und der Fumarsäure solche Verhältnisse vor. Aber wie erwähnt, ist das nicht der Fall. Fumar- und Maleinsäureester geben zwar normale Ozonide, aber das Verhalten der Raman-Spektren deutet auf das Vorliegen irgendwelcher besonderer Verhältnisse hin. Briner und Mitarbeiter[2]) zeigten, daß sich sonst die Raman-Spektren der Ozonide von denen der Olefine grundsätzlich unterscheiden. Die Raman-Spektren der Ozonide des Fumar- und Maleinsäureesters unterscheiden sich kaum von denen der Ester selbst, und beim Äthylmaleinsäure- und Fumarsäureozonid wurden die Frequenzen der Ozonidgruppe neben den unveränderten der Olefine erhalten. Wenn dies nicht auf Olefingehalt zurückzuführen ist, so gibt es noch keine befriedigende Erklärung für diese Erscheinungen.

Nach unseren Versuchen haben wir es bisher bei allen von uns untersuchten echten Ozoniden mit ein und demselben Verbindungstyp zu tun.

Vergleich der physikalischen Eigenschaften von Ozoniden und Peroxyden.

Die Ozonide der einfachsten Olefine gleichen in ihrem Äußeren weitgehend den entsprechenden Alkylperoxyden. So sind Äthylenozonid und Dimethylperoxyd[3]) leichtsiedende,

[1]) A. 529, 33 (1937). [2]) Helv 19, 558, 1163 (1936).
[3]) Rieche u. Brumshagen, B. 61, 951 (1928).

leichtbewegliche Flüssigkeiten von durchdringendem Geruch, die auch in Dampfform sehr empfindlich gegen Reibung, Stoß oder Hitze sind und dann unter Feuererscheinung äußerst heftig explodieren. Auch beim Zusammentreffen mit starker Natronlauge oder Schwefelsäure tritt heftige Explosion ein.

Beim 2,3-Butylenozonid und Diäthylperoxyd[1]) finden wir die Eigenschaften des Äthylenozonids bzw. Dimethylperoxyds in ähnlicher, aber wesentlich abgemilderter Form. Sie sind bei Zimmertemperatur nicht mehr stoßempfindlich.

Die Ozonide ähneln aber auch weitgehend den *Oxydialkylperoxyden*, acetalartigen Körpern, die von uns aus Alkylhydroperoxyden und Aldehyden erhalten wurden[2]). Die physikalischen Eigenschaften der Ozonide liegen, wie bei der Richtigkeit der Acetalformel zu erwarten ist, zwischen denen der entsprechenden Dialkylperoxyde und der Oxydialkylperoxyde.

Die Atomrefraktion für peroxydischen Sauerstoff ist von uns an zahlreichen Peroxyden bestimmt worden[3]). Sie liegt bei Diäthylperoxyden bei 2,02 für NaD (Äthersauerstoff 1,642). Durch Hinzutritt von Substituenten, wie z. B. Hydroxylgruppen oder durch Ringschlüsse ändert sich die Atomrefraktion etwas. In einer umfassenden Untersuchung der Abhängigkeit der Refraktion an Peroxyden von der Konstitution wurde gezeigt, daß die Änderung bestimmten Gesetzmäßigkeiten unterworfen ist[4]), die am deutlichsten werden, wenn die Octettrefraktionen der Peroxydgruppe berechnet werden, und die nach der Deformationstheorie von Fajans u. Knorr (a. a. O.) ihre Erklärung finden. Danach führt der stufenweise Ersatz der H-Atome durch Alkylgruppen im Wasserstoffsuperoxyd zu einer „Verfestigung" der Elektronenhülle des Octetts, die Octettrefraktion wird geringer. So hat Dimethylperoxyd die geringste Octettrefraktion von 5,18 (H_2O_2 5,90). Mit der Verlängerung der Alkylgruppe tritt wieder eine Auflockerung ein (Diäthylperoxyd 5,28). Die Einführung einer Oxygruppe in α-Stellung bringt keine wesentliche Veränderung der Octettrefraktion.

Ganz parallel zu den Refraktionswerten der Peroxyde ändert sich nun die Lage der Absorptionsbanden im Ultraviolett (Lederle u. Rieche, a. a. O.), so daß also Auflockerung der Elektronenhülle Verschiebung zu längeren Wellen hin bedingt.

---

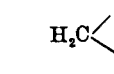
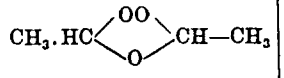
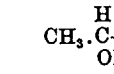
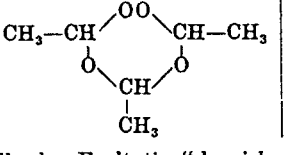
[1]) Baeyer u. Villiger, B. 33, 3387 (1900).

[2]) Rieche, B. 63, 2642 (1930).

[3]) Rieche, B. 62, 218 (1929), Alkylperoxyde u. Ozonide, S. 99.

[4]) Lederle u. Rieche, a. a. O. — Vgl. auch Alkylperoxyde u. Ozonide, S. 101.

Tabelle 1.

Name	Formel	Dichte bei	Temp. bei	n-Na_D	Siedep. bei	Druck mm	Exaltation[1]) n-Na_D	O_2-Octett-refraktion[2])
Dimethylperoxyd . . .	$CH_3-OO-CH_3$	0,868	0°	1,3503	13,5°	740	0,68	5,18
Äthylenozonid . . . . (Harries)		1,265	17,5°	1,4099	18,0°	16	0,34	4,93
Oxydimethylperoxyd .	$HO.CH_2-OO-CH_3$	1,107	15,0°	1,3956	40,0°	13	0,70	5,20
Diäthylperoxyd	$C_2H_5-OO-C_2H_5$	0,8266	17,0°	1,3701	64,0°	740	0,78	5,28
2,3-Butylenozonid . .		1,027	19,1°	1,3844	27,0°	60	0,31	4,81
a-Oxäthylmethylper-oxyd		1,029	15,0°	1,3926	30,0°	20	0,49	4,99
Monoperparaldehyd . .		1,067	19,6°	1,4162	45,0°	12	0,56	—

[1]) Die in der Tabelle als „Exaltation" bezeichneten Zahlen zur Atomrefraktion zweier Äthersauerstoffatome addiert, ergeben das für die Peroxydgruppe in der Verbindung gültige Inkrement.

[2]) Die Octettrefraktionen für die -OO-Gruppe wurden nach Fajans u. Knorr, B. 59, 249 (1926) berechnet. Über die Octettrefraktionen von Peroxyden vgl. Lederle u. Rieche, B. 62, 2573 (1929).

Es wurde nun die Frage untersucht, inwieweit die Ozonide sich in diese Gesetzmäßigkeit einfügen. Die refraktometrischen Messungen ergeben eindeutig, daß in den Ozoniden nur eine Peroxydgruppe vorliegen kann, die in einer ganz ähnlichen Bindung vorliegen muß wie bei den Peroxyden (vgl. Tab. 1). Es ergibt sich, daß die Octettrefraktion etwas kleiner als die der entsprechenden Peroxyde ist. Das würde nach dem oben Gesagten bedeuten, daß das Octett der Peroxydgruppe in den Ozoniden gegenüber den Peroxyden eine weitere „Verfestigung" erfahren haben würde. Allerdings muß bedacht werden, daß gleichzeitig die Octettrefraktion des Äthersauerstoffs eine in ihrer Natur bisher noch nicht zu übersehende Beeinflussung erfährt, was von uns bei der Berechnung der Octettrefraktion für die Peroxydgruppe nicht berücksichtigt werden konnte. Hier waren durch Messung der Ultraviolettabsorption nähere Aufschlüsse zu erwarten. Die Absorptionskurve für die UV-Absorption der Ozonide liegt weit zu längeren Wellen hin verschoben. Diese Verschiebung zum Rot hin gegenüber der Absorption der Peroxyde bildet einen gewissen Beweis für das Vorliegen einer Ringstruktur. Eine ähnliche Verschiebung wurde bei der Absorption des Butadiens und des Cyclopentadiens beobachtet[1]). Ringerweiterung führt dagegen zu einer Verschiebung der Banden nach kürzeren Wellen, wie am Beispiel der mehrfachmolekularen Ozonide und den Acetonperoxyden noch gezeigt werden wird (vgl. Fig. 1).

Bei der Absorptionsmessung erhält man nur die ansteigenden Äste der Kurven, so daß quantitative Aussagen nicht gemacht werden können, aber aus den Messungen geht eindeutig hervor, daß es sich bei Peroxyden und Ozoniden um Körper handelt, deren Konstitution recht ähnlich ist, da Form und Neigung der Kurven die gleichen sind. Wir haben auch hier die charakteristische Absorption des -OO-Chromophors vor uns. Die Absorptionsbanden des Ölsäureozonids und Elaidinsäureozonids liegen nahezu an derselben Stelle wie die des Butylenozonids (vgl. Fig. 2).

---

[1]) G. Scheibe u. Mitarb., B. 59, 1321 (1926).

Die optischen Messungen ergeben, daß nur *eine* Peroxydgruppe vorhanden ist, das dritte Sauerstoffatom muß äther- oder hydroxylartig gebunden sein. Obwohl das Ergebnis der Absorptionsmessung schon auf das Vorliegen einer Ringstruktur deutet, wurde versucht, durch Bestimmung des *Parachor*-Wertes einen weiteren Beweis dafür zu erbringen.

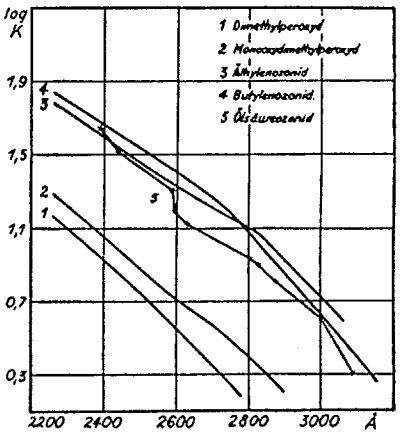


Fig. 1.

Zur Bestimmung des Atomparachors für Peroxydsauerstoff war von uns schon früher die Oberflächenspannung verschiedener Peroxyde gemessen worden[1]). Die Berechnung erfolgte unter Zugrundelegung der Werte für die Atomparachore von Mumford u. Philips[2]). Der Atomparachor für ein Peroxydsauerstoffatom errechnet sich damit zu 21,3.

Die Oberflächenspannung des monomeren Butylenozonids beträgt $\gamma = 26{,}23$ dyn/cm bei 19,5° [3]). Der Parachor nach der Formel $P' = M/d \cdot \gamma^{1/4}$ (M/d = Molekularvolumen) ergab $P' = 229{,}3$. Es berechnet sich $P' = 225{,}6$, wenn man obigen Wert für Peroxydsauerstoff und die Atomparachore von Mumford und Philips unter Hinzurechnung einer Konstante für den 5-Ring von 3 zugrunde legt. Unter Verwendung der Konstante 6 für einen 4-Ring errechnet sich 228,6.

Der Wert für den Parachor ergibt also ebenfalls das Vorliegen eines 4- oder 5-Ringes. Eine Entscheidung zwischen

[1]) R. Meister, Diss. Erlangen 1934, S. 21.
[2]) Soc. 1929, 2112.
[3]) Gemessen mit dem Capillarimeter nach Dr. Cassel.

diesen beiden Größen kann wegen der verhältnismäßig großen Ungenauigkeit und Unsicherheit, die bezüglich der genauen Größe der Atom- und Ring-parachore noch besteht, nicht getroffen werden.

Aktiver Sauerstoff in Ozoniden.

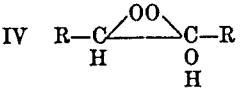
Bei dem Versuch, in Alkylperoxyden den Gehalt an aktivem peroxydischem Sauerstoff analytisch zu bestimmen, zeigte sich stets, daß, im Gegensatz zum Wasserstoffsuperoxyd selbst, seine Alkylierungsprodukte meist sehr unvollkommen mit den für die Analyse verwendeten Reduktionsmitteln reagieren. Am ungünstigsten verhalten sich hierbei die Dialkylperoxyde. Zwar ließen sich die Ergebnisse durch Anwendung besonderer Analysenbedingungen verbessern, so daß es im Falle des Dimethylperoxyds mittels einer besonderen Variation der Titantrichlorid-Methode gelang, 96 Proc. des aktiven Sauerstoffs zu erfassen[1]). Bei Anwendung jodometrischer Methoden ergeben nur die Peroxyde leidlich befriedigende Resultate, die vorher oder unter den Analysenbedingungen einer Hydrolyse unter Abspaltung von Wasserstoffperoxyd unterliegen. Es ist daher nicht zu verwundern, wenn bei den Ozoniden — die Richtigkeit der Acetalformel vorausgesetzt — sowohl mit Jodwasserstoff als auch Titantrichlorid nur ein Bruchteil des vorhandenen aktiven Sauerstoffs gefunden wird; denn unter dem Einfluß der bei der Analyse verwendeten Säure erleiden die Ozonide eine Spaltung, wobei ein Teil des Peroxydsauerstoffs zur Bildung von Carbonsäure verbraucht wird. Auf Grund der Bestimmung des aktiven Sauerstoffs läßt sich aber immerhin eine Entscheidung zwischen den drei diskutierten Ozonidformeln I, II und III treffen.

Verbindungen der Formel I und II müßten einen doppelt so hohen Wert für aktiven Sauerstoff geben wie solche der Acetalformel III. Auch wäre zu erwarten, daß zum mindesten ein Sauerstoffatom ein ganz besonders stark ausgeprägtes Oxydationsvermögen besitzt und beispielsweise von HJ spielend reduziert wird. Das ist aber nicht der Fall. Niemals

[1]) Rieche u. Brumshagen, B. 61, 955 (1928).

wurde bei Ozoniden ein höherer Wert gefunden, als einem Atom aktiven Sauerstoffs entspricht.

Die optischen Befunde und die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs würden immerhin noch eine weitere Formulierungsmöglichkeit für Ozonide zulassen, wie sie in Formel IV gegeben ist.

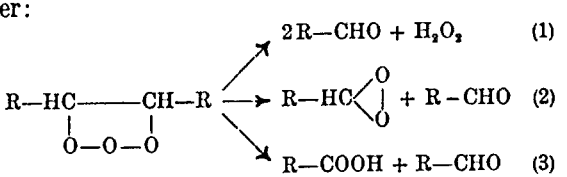
IV 

Hiergegen sprechen aber bekanntlich die Ergebnisse der hydrolytischen Spaltung, vor allem aber der reduktiven Spaltung, die bei Ozoniden zu Aldehyden führt und bei einer Verbindung der Formel IV zu α-Oxyketonen führen müßte.

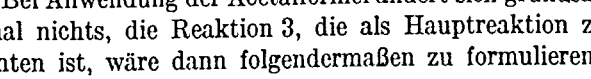
II. Der Verlauf der Spaltung monomolekularer Ozonide.

a) Hydrolytische Spaltung.

Harries fand bei seinen Untersuchungen über den Zerfall und die Spaltung von Ozoniden, daß im allgemeinen Aldehyde oder in besonderen Fällen auch Ketone, sowie Säuren und Peroxyde und Wasserstoffperoxyd als Spaltstücke auftreten. Seine Formulierung kennzeichnet sich vor allem durch die Annahme, daß *erst bei der Spaltung der Ozonide die Trennung der C-C-Bindung* eintritt, an der die Ozonanlagerung erfolgt war. Nach Harries bestehen, schematisch dargestellt, folgende Möglichkeiten der Ozonidspaltung, von denen je nach den Spaltbedingungen die eine oder andere Reaktion bevorzugt verläuft. Immer jedoch laufen mehrere Spaltreaktionen nebeneinander:



Bei Anwendung der Acetalformel ändert sich grundsätzlich formal nichts, die Reaktion 3, die als Hauptreaktion zu betrachten ist, wäre dann folgendermaßen zu formulieren:

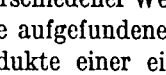


Wenn es sich um unsymmetrische Ozonide handelt, wie z. B. um Ölsäureozonid, so müssen dabei je zwei verschiedene Aldehyde, Säuren und Peroxyde entstehen. Die zu erwartende große Anzahl von Spaltprodukten wurde auch von Harries und auch später von anderen meistens bei der Ozonidspaltung gefunden. Es schien also, als könne die Ozonidspaltung in ganz verschiedenen Richtungen verlaufen als eine recht unübersichtliche Reaktion. Bei der Häufigkeit, mit der die Methode des Ozonabbaus für die Zwecke der Konstitutionsermittlung und für präparative Zwecke angewendet wird, erschien es uns als wünschenswert, den Reaktionsverlauf der Ozonidspaltung unter verschiedenen Spaltbedingungen zu klären.

Gegen die bisher üblichen Anschauungen über den Verlauf sprachen verschiedene Gründe:

1. Es erschien uns als unwahrscheinlich, daß der Abbau in so grundsätzlich verschiedener Weise verlaufen kann, sondern wir glaubten, daß die aufgefundenen Spaltprodukte Zwischenstufen oder Endprodukte einer einheitlichen Reaktionsfolge sind, die sich alle von *einem* als erstes Spaltprodukt auftretenden Peroxyd ableiten.

2. Es ist anzunehmen, daß der Prozeß in den meisten Fällen durch Wasser eingeleitet wird, denn schon geringe Spuren von Wasser begünstigen die Zersetzung von Ozoniden. Da die Spaltung auch bei Anwesenheit geringer Wassermengen immer weiter läuft, war anzunehmen, daß das verbrauchte Wasser im Prozeß immer wieder neu gebildet wird.

3. In die von Harries für die Aldehydperoxyde angenommene Konstitution  waren Zweifel zu setzen, da die bei der Spaltung erhaltenen Peroxyde oft sehr beständig sind, andererseits außer einer Ausnahme[1]) monomere Aldehydperoxyde noch nicht bekannt sind.

Bei den Ozoniden einfacher Olefine war es schwierig, den Spaltverlauf zu verfolgen, da die als möglich zu erwartenden Zwischenstufen sehr zersetzlich sind und nicht krystallisieren. Auch geht beispielsweise beim Butylenozonid der Zerfall in die

[1]) Baker u. Strating, B. 73, 316 (1941).

Endstufen Essigsäure und Acetaldehyd zu rasch vor sich. Als geeignetes Objekt für das Studium der Zerfallsreaktion erschien uns das *Ölsäureozonid*. Es ist verhältnismäßig beständig und ist gefahrlos zu handhaben. Außerdem entsteht, wie wir feststellten, im Gegensatz zum Äthylen und Butylen bei der Ozonisierung von reiner Ölsäure vorzugsweise monomeres Ölsäureozonid.

Schließlich sind bei der Ölsäure auch die Spaltprodukte verhältnismäßig leicht zu isolieren und zu identifizieren.

Die Natur der bei Ozonidspaltungen auftretenden Peroxyde.

Die Angaben von Harries, daß bei der Spaltung von Ölsäureozonid mit Eisen zwei Peroxyde, „*Nonylaldehydperoxyd*" und „*Azelainhalbaldehydperoxyd*" erhalten werden, konnten wir bestätigen. Die äußeren Eigenschaften decken sich mit den von ihm angegebenen. Für das Azelainhalbaldehydperoxyd haben wir eine bessere Herstellungsweise durch milde Spaltung von Ölsäureozonid mit wäßrigem Eisessig ausgearbeitet.

Zunächst wurde versucht, die Natur der bei der Spaltung von Ölsäure erhaltenen Peroxyde aufzuklären. Die *Molekulargewichtsbestimmung* in *Eisessig* deutete tatsächlich auf das Vorliegen eines *Monoaldehydperoxyds* hin. Die kryoskopische Bestimmung in Dioxan und die ebullioskopische Mikrobestimmung in Äther und Aceton[1]) ergab jedoch die *doppelte Molekülgröße*. Es zeigte sich, daß die Peroxyde in Eisessig bereits in der Kälte ziemlich rasch gespalten werden. Die Elementaranalyse ergab, daß die Peroxyde 1 Wasserstoffatom mehr pro Aldehydmolekül enthalten, als von Harries angenommen. Bei der Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wird nur die Hälfte desjenigen gefunden, der sich aus der Harriesschen Formulierung errechnet. Nach Harries und Franck[2]) wird das Nonylaldehydperoxyd durch Alkalien in Säuren umgelagert. Wir fanden, daß bei der Spaltung im wesentlichen

[1]) Nach Rieche, B. 59, 2181 (1926); Ch. Z. 95, 923 (1928); Mikrochemie 12, 129 (1932). [2]) A. 374, 364 (1910).

2 Moleküle Aldehyd und 1 Mol Wasserstoffperoxyd entstehen. Harries und Franck beobachteten auch schon die hydrolytische Spaltung des Peroxyds in Aldehyd + H_2O_2. Auf Grund dieser Befunde sind dem „Nonylaldehydperoxyd" und dem „Azelainhalbaldehydperoxyd" folgende Formeln zu erteilen:

$$CH_3-(CH_2)_7-\underset{OH}{HC}-OO-\underset{OH}{CH}-(CH_2)_7-CH_3$$

„Nonylaldehydperoxyd" = Di-oxynonylperoxyd

$$HOOC-(CH_2)_7-\underset{OH}{HC}-OO-\underset{OH}{CH}-(CH_2)_7-COOH$$

„Azelainhalbaldehydperoxyd" = Di-oxynonylperoxyd-dicarbonsäure

Die Konstitution des Di-oxynonylperoxyds wurde auch durch *Synthese* dieses Körpers aus Nonylaldehyd und Wasserstoffperoxyd, die zu einer identischen Verbindung führt, sichergestellt.

Die Peroxyde sind also als peroxydische Halbacetale, wie sie auch durch Anlagerung von Aldehyden an Wasserstoffperoxyd erhalten werden können, aufzufassen[1]). Auch das von Harries[2]) bei Ozonidspaltungen beobachtete „*Peroxyd des Formaldehyds*" ist in Wirklichkeit Di-oxymethylperoxyd $HOH_2C-OO-CH_2OH$, das auch aus Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd leicht zugänglich ist[3]). Auch Briner und Schnorf[4]) haben beim Zerfall von anscheinend polymerem Äthylenozonid Di-oxymethylperoxyd erhalten.

Da sich Di-oxyalkylperoxyde aus Aldehyden und Wasserstoffperoxyd so leicht bilden, so zwingt zunächst nichts, anzunehmen, daß sie direkt, etwa durch hydrolytische Spaltung von Ozoniden, entstehen. Einen Beweis dafür, daß sie sich nicht erst sekundär aus den Spaltprodukten Aldehyd und H_2O_2 bilden, sondern eine der ersten Stufen der Ozonidspaltung darstellen, erblicken wir in folgendem: Die Di-oxynonylperoxyd-

[1]) Vgl. „Alkylperoxyde u. Ozonide", S. 48; vgl. auch F. G. Fischer, Düll u. Volz, A. 486, 82 (1931), die zu denselben Feststellungen gelangen.

[2]) A. 343, 311 (1905).

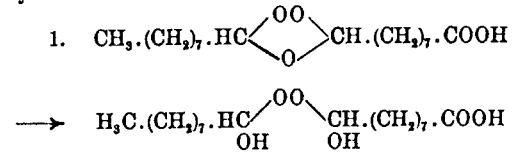
[3]) Vgl. z. B. Nef, A. 298, 262, 328 (1897); Baeyer u. Villiger, B. 33, 2485 (1900); Wieland u. Wingler, A. 431, 301 (1923).

[4]) Helv. 12, 154 (1929).

dicarbonsäure konnte bisher nur bei der Ozonidspaltung gewonnen werden. Wir haben sehr viel Mühe darauf verwandt, dieses ziemlich unbeständige Peroxyd aus Azelainhalbaldehyd synthetisch zu erhalten, auch unter möglichster Anlehnung an die bei der Ozonidspaltung herrschenden Bedingungen; es ist uns niemals gelungen[1]).

Aus all diesen Befunden ist zu schließen, daß die erste Stufe der Ozonidspaltung (wenigstens bei den Ozoniden normaler Olefine und in Anwesenheit von Wasser) als eine Hydrolyse der Ätherbrücke aufzufassen ist. Daß der Angriff zuerst am Äthersauerstoffatom und nicht an der Peroxydbrücke erfolgt, ist auch deshalb zu erwarten, weil die peroxydische Halbacetalbindung fester ist als die oxydische; denn Oxydialkylperoxyde sind im Gegensatz zu Halbacetalen, insbesondere gegen Wasser, ziemlich beständige Verbindungen[2]).

Berechtigt erscheint uns noch der Einwand, weshalb denn dann immer symmetrische Di-aldehydperoxyde und nicht gemischte Di-oxyalkylperoxyde bei der hydrolytischen Spaltung von Ozoniden gefunden werden, denn bei der Hydrolyse von Ölsäureozonid wäre doch als erstes Produkt folgendes Peroxyd zu erwarten:



Zur Klärung dieser Frage haben wir Modellversuche durchgeführt mit synthetischen Oxyalkylhydroperoxyden. Wenn ein Oxyalkylhydroperoxyd mit einem Aldehyd zusammengebracht wird, der von dem im Oxyalkylhydroperoxyd enthaltenen verschieden ist, so findet ein Austausch der Aldehyde statt, und es entsteht stets *symmetrisches* Di-oxyalkylperoxyd:

---

[1]) Auch das von Harries bei Ozonidspaltungen beobachtete dimere Acetonperoxyd läßt sich aus Aceton und Wasserstoffperoxyd unter den Spaltbedingungen nicht erhalten. Vgl. dazu auch Rieche u. Kooh, B. 75, 1021 (1942).

[2]) Rieche, B. 63, 2642 (1930).

$$2\,R_1{-}\underset{OH}{HC}{-}OOH + 2\,R_2{-}CHO \longrightarrow R_1{-}\underset{OH}{HC}{-}O{-}O{-}\underset{OH}{CH}{-}R_1 + R_2{-}\underset{OH}{HC}{-}O{-}O{-}\underset{OH}{CH}{-}R_2$$

Voraussetzung für diesen Austausch ist das wenigstens vorübergehende Auftreten von Oxyalkylhydroperoxyden.

Bei der Spaltung von Ölsäureozonid findet daher in zweiter Stufe die Umsetzung 2 statt:

$$2.\quad 2\,H_3C.(CH_2)_7.\underset{OH}{HC}\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!\!\underset{OH}{CH}.(CH_2)_7.COOH$$

$$\longrightarrow \begin{cases} H_3C.(CH_2)_7.\underset{OH}{HC}{-}OOH + OCH.(CH_2)_7.COOH \\ H_3C.(CH_2)_7.HCO + HOO.\underset{OH}{CH}.(CH_2)_7.COOH \end{cases}$$

Ein Teil der gebildeten zwei verschiedenen Oxy-hydroperoxyde lagert sich mit dem dazugehörigen Aldehyd zusammen und bildet Di-oxynonylperoxyd bzw. Di-oxynonylperoxyddicarbonsäure. Die hier in Frage kommenden Reaktionen der Oxyalkylhydroperoxyde, insbesondere ihr Zerfall, sind von uns eingehend an synthetischen Produkten untersucht worden[1]).

Danach unterliegen sie anteilweise einer *Dissoziation zu Wasserstoffperoxyd und Aldehyd* (3), oder sie erleiden eine *innere Disproportionierung unter Wasserabspaltung zu Säure* (4). Im Falle des Ölsäureozonids entsteht auf diese Weise Nonylaldehyd bzw. Azelainhalbaldehyd und H_2O_2 und bei der Disproportionierung Pelargonsäure und Azelainsäure:

$$CH_3.(CH_2)_7.\underset{OH}{HC}\!\!<\!\!\begin{matrix}OOH\\OH\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}\nearrow\ CH_3.(CH_2)_7.HCO + H_2O_2 & 3\\ \searrow\ CH_3.(CH_2)_7.COOH + H_2O & 4\end{matrix}$$

$$HOOC.(CH_2)_7.\underset{OH}{HC}\!\!<\!\!\begin{matrix}OOH\\OH\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}\nearrow\ HOOC.(CH_2)_7.HCO + H_2O_2 & 3\\ \searrow\ HOOC.(CH_2)_7.COOH + H_2O & 4\end{matrix}$$

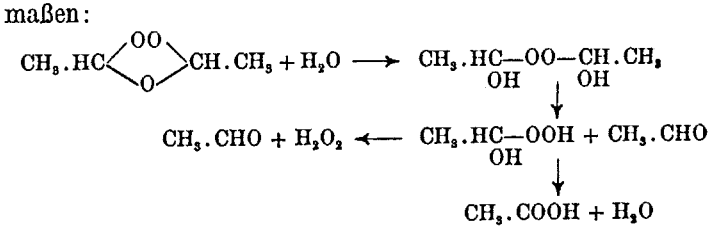
Zwischen Aldehyden und Wasserstoffperoxyd besteht immer folgendes Gleichgewicht:

$$R.CHO + H_2O_2 \rightleftarrows R.\underset{OH}{HC}.OOH + R.CHO \rightleftarrows R.\underset{OH}{HC}.O{-}O.\underset{OH}{CH}.R$$

[1]) B. 64, 2328 (1931).

Am beständigsten und zugleich schwerlöslichsten sind häufig dabei die Di-oxyalkylperoxyde. Deshalb überdauern sie auch bei der Spaltung der Ozonide die Spaltprozedur, werden in den Reaktionsprodukten noch vorgefunden, und scheiden sich zuweilen krystallin ab.

Analog wie beim Ölsäureozonid beginnt die hydrolytische Spaltung von *Butylenozonid* mit der Bildung von Di-oxyäthylperoxyd, das aber ziemlich unbeständig ist. Wieland und Wingler[1]) zeigten, daß Dioxyäthylperoxyd mit Alkali quantitativ in Acetaldehyd und Essigsäure zerfällt. Wir konnten zeigen, daß Oxyäthylhydroperoxyd beim Zerfall mittels *Ferrosulfat*, allerdings nur unter bestimmten Bedingungen, glatt Essigsäure liefert[2]). Di-oxyäthylperoxyd kann durch Abspaltung von Acetaldehyd und Wasser, Oxyäthylhydroperoxyd durch Abspaltung von Wasser in Äthylidenperoxyd übergehen. Die Spaltung von 2,3-Butylenozonid verläuft daher folgendermaßen:



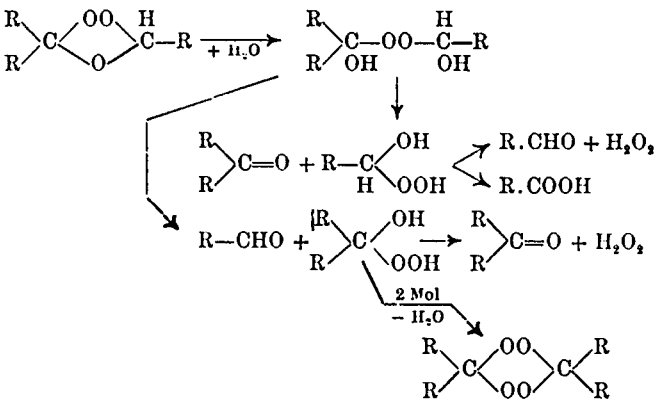
Die Spaltung von Ozoniden durch hydrolytisch wirkende Mittel wird also eingeleitet durch eine Hydrolyse der Ätherbindung. Hierbei entstehen Dioxyalkylperoxyde, die nun im Gleichgewicht mit Oxyalkylhydroperoxyden, Aldehyd und Wasserstoffperoxyd stehen. Oxyalkylhydroperoxyde bilden unter Rückbildung von Wasser Carbonsäuren.

Die hydrolytische Spaltung erfolgt nicht nur mittels wäßriger Säuren, sondern auch durch Alkalien. Sie verläuft im Prinzip genau so, jedoch nicht so einheitlich wie mit Säuren, da der entstehende Aldehyd zum großen Teil unter dem Einfluß des Alkalis verharzt und das Wasserstoffperoxyd eine Zersetzung erleidet. Oxyäthylhydroperoxyde liefern mit Alkali auch nur etwa die Hälfte der zu erwartenden Essigsäuremenge infolge anderweitiger Zersetzungen.

[1]) A. 431, 315 (1923). [2]) B. 64, 2331 (1931).

Das monomere Äthylenozonid explodiert beim Zusatz von Alkali. Das monomere Butylenozonid erfährt durch Alkali bei Gegenwart von molekularem Silber eine Spaltung unter Abspaltung gasförmigen Wasserstoffs. Dies Verhalten deutet auch auf das vorübergehende Auftreten von Di-oxyäthylperoxyd hin, denn Wieland und Wingler[1]) fanden, daß Di-oxyäthylperoxyd ebenfalls bei Gegenwart von Alkali und molekularem Silber Wasserstoff entwickelt, durch Alkali allein dagegen glatt in äquimolekulare Mengen Essigsäure und Acetaldehyd übergeht.

Eine gewisse Sonderstellung bezüglich des Ablaufs ihrer Spaltung nehmen scheinbar Ozonide von Olefinen mit Dialkyläthylen- oder Diaryläthylen-Bindung (Ozonide von Dialkyl- bzw. Diarylalkenen) ein. In Gegenwart von Wasser — auch Spuren müßten genügen — ist zu erwarten, daß auch hier hydrolytische Vorgänge die Spaltung einleiten gemäß folgendem Schema:



Im Gegensatz zu den entsprechenden Aldehydanalogen sind aber Keton-Hydroperoxydadditionsverbindungen der Formel $\frac{R}{R}\!>\!C\!<\!\frac{OOH}{OH}$ und Anlagerungsverbindungen von 2 Ketonmolekülen an 1 Molekül H_2O_2 $\frac{R}{R}\!>\!C\!-\!OO\!-\!C\!<\!\frac{R}{R}$ nicht als beständig bekannt.

Wenn Ketone mit H_2O_2 oder auch Caroscher Säure behandelt werden, so mögen wohl vorübergehend obige H_2O_2-

[1]) A. 481, 301 (1923).

Additionsprodukte entstehen, aber diese erleiden Abspaltung von Wasser bzw. Wasser und Keton unter Cyclisierung zu mehrfachmolekularen Ketonperoxyden. Aus Olefinen mit Dimethylalken-Bindung $(CH_3)_2C{=}CH{-}R$ wird bei der Ozonisierung daher immer in gewissen Mengen dimeres Acetonperoxyd erhalten[1]). Auf ähnliche Weise entsteht Lävulinsäureperoxyd[2]).

Das Ketonperoxyd dürfte hier nicht sekundär aus Keton und H_2O_2 entstehen, sondern entweder aus einem Oxyhydroperoxyd gemäß obigem Schema oder bei völligem Fehlen von Wasser, direkt durch Abspaltung der Gruppe $R_2C{=}O{-}O{-}$ aus dem Ozonid, wie auch aus folgender Beobachtung von Marvel und Nichols[3]) hervorgeht. Aus zahlreichen Diphenylalkenen $(C_6H_5)_2C{=}CHR$ wird Benzophenondiperoxyd erhalten, das aber nicht synthetisch aus Benzophenon und H_2O_2 oder mit Caroscher Säure gewonnen werden kann, wohl aber aus Benzophenonchlorid und H_2O_2. Die Ausbeute an Benzophenondiperoxyd ist nach Versuchen von Marvel und Nichols[4]) unabhängig von der bei der Spaltung eines Diarylalkenozonids vorhandenen Wassermenge. Sie schließen daraus, daß bei der Spaltung der Ozonide Hydrolysen keine Rolle spielen. Hierfür machen sie auch ferner geltend, daß Ketonperoxyde aus Ketonen und H_2O_2 häufig nicht oder nur langsam gebildet werden. Letzteres ist kein Beweis gegen unser Spaltschema; denn wir haben nie behauptet, daß erst H_2O_2 und Keton und daraus wieder Ketonperoxyd entsteht, sondern wir sind der Meinung, daß die Ketonperoxydbildung in Gegenwart hydrolytisch wirkender Mittel über Oxyhydroperoxyde als labile Zwischenstufen erfolgt. Die Ketonperoxyde scheiden sich ab und bleiben erhalten, weil sie im allgemeinen schwer löslich und ziemlich beständig sind. Besonders die dimeren Ketonperoxyde, die 6-Ringe darstellen, sind ziemlich beständig gegen hydrolytische Einflüsse.

---

[1]) Vgl. z. B. beim Mesityloxydozonid, Pummerer u. Richtzenhain, A. 529, 35 (1937).

[2]) Pummerer, Ebermayer u. Gerlach, B. 64, 811 (1931).

[3]) C. 1939, I, 1551; Am. Soc. 60, 1455 (1938).

[4]) J. org. Chemistry 6, 296 (1941); C. 1941, II, 2434.

Direkte Überführung von Olefinen in Carbonäuren durch Ozonisierung[1]).

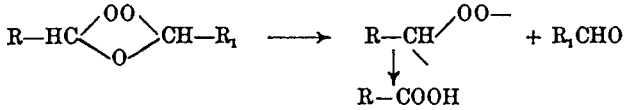
Wenn die hydrolytische Spaltung der Ozonide eine Reaktion darstellt, bei der Di-oxyalkylperoxyde mit Oxyalkylhydroperoxyden und Aldehyden sowie H_2O_2 im Gleichgewicht stehen, so ist zu erwarten, daß bei einer Spaltung, die während der Ozonisierung stattfindet, und bei sofortiger Oxydation der entstehenden Aldehyde das Olefin direkt in Carbonsäuren übergeführt werden kann. Wie die Versuche ergaben, ist dies der Fall, wenn in der Wärme ozonisiert wird in Gegenwart spaltender Mittel, wie wasserhaltiger Eisessig. Ölsäure wird so in guter Ausbeute glatt zu Pelargonsäure und Azelainsäure oxydiert, Undecylensäure liefert fast die theoretische Menge an Octandicarbonsäure (Sebacinsäure) und Ameisensäure. Aber auch Olefine können direkt in Säuren verwandelt werden. Höhere Olefine liefern dabei Seifenfettsäuren. An eine wirtschaftliche Verwendung des Verfahrens für die Herstellung billiger Fettsäuren ist aber nur zu denken, wenn die Ozonherstellung einmal sehr verbilligt wird.

b) Thermische Spaltung von Ozoniden.

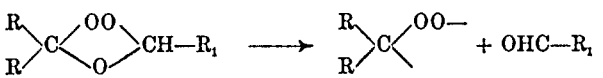
In Abwesenheit hydrolytischer Mittel tritt ebenfalls Spaltung von Ozoniden ein. Sie ist wohl meist durch Spuren von katalytisch wirkenden Mitteln, z. B. Säuren oder Metallsalzen, herbeigeführt. In der Wärme erfolgt die Zersetzung wesentlich schneller. Wir wollen diesen Vorgang, der sicher nie rein als solcher erfolgt, als „thermische Spaltung" bezeichnen und Vergleiche mit ähnlichen Zersetzungsreaktionen von Peroxyden ziehen. Am Beispiel des synthetischen dimeren „Butylenozonids", das aus Di-oxyäthylperoxyd durch Wasserabspaltung erhältlich ist, konnten wir zeigen, daß in Abwesenheit von Wasser eine thermische Sprengung dieses labilen, Peroxydgruppen und Sauerstoffatome enthaltenden Ringes erfolgt. Wir haben es damals als eine Art „Crackung" bezeichnet. Hierbei erfolgte eine Stabilisierung zum cyclischen Mono-

[1]) Vgl. DRP. 565158.

perparaldehyd und zum dimeren Äthylidenperoxyd[1]). So ist auch bei den Ozoniden eine Spaltung ohne Mitwirkung von Wasser möglich in 1 Molekül monomeres Alkylidenperoxyd und 1 Molekül Aldehyd:



Das vorübergehend entstehende Alkylidenperoxyd lagert sich im wesentlichen zur Carbonsäure um. Ist seine dimere Form beständig, so dimerisieren sich gewisse Mengen. Aus dem Dialkyl- oder Diarylalkenrest kann keine Säure entstehen, deshalb erfolgt hier bevorzugt eine Ketonperoxydbildung, z. B.

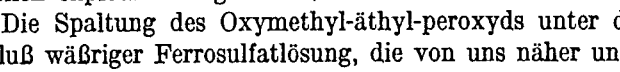


Neben der eben erörterten hydrolytischen und der „thermischen" Spaltung von Ozoniden kommt noch eine Spaltung mittels Katalysatoren in Frage. Diese wird eingeleitet durch Verschiebung von Wasserstoffatomen meist innerhalb des Moleküls. Alle diese Spaltreaktionen können sich überlagern, wobei je nach den Bedingungen die eine oder andere bevorzugt ist.

c) Katalytische Spaltung von Ozoniden.

Organische Peroxyde erleiden durch Metallsalze, insbesondere Ferrosalze und auch durch fein verteilte Metalle, wie Silber, Platin und Palladium eine rasche Zersetzung, die zuweilen explosionsartig verlaufen kann.

Die Spaltung des Oxymethyl-äthyl-peroxyds unter dem Einfluß wäßriger Ferrosulfatlösung, die von uns näher untersucht worden ist[2]), verläuft als intramolekulare Disproportionierung unter Bildung von Äthylalkohol und Ameisensäure:



[1]) Riechе u. Meister, B. 72, 1935 (1939).
[2]) Riechе u. Meister, B. 63, 2646 (1930).

Das Diäthylperoxyd erleidet durch Ferrosalz eine katalytische Spaltung zu Acetaldehyd und Äthylalkohol[1]). Jedoch ist diese Spaltung als intermolekulare Disproportionierung aufzufassen, die zwischen zwei Molekülen verläuft. Ozonide erleiden nun unter bestimmten Bedingungen eine katalytische Spaltung, die ähnlich wie die genannten Reaktionen an Peroxyden verlaufen dürfte.

Bei der Hydrierung von Ozoniden mit katalytisch erregtem Wasserstoff wird weniger Wasserstoff aufgenommen, als d. Th. entspricht[2]).

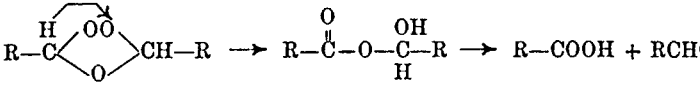
Wir fanden z. B., daß, wenn man monomeres Butylenozonid in Heptan mit Palladium, das auf Calciumcarbonat niedergeschlagen war, hydriert, trotz wiederholter Katalysatorzugabe nur etwa die Hälfte der berechneten Wasserstoffmenge aufgenommen wurde. Erhebliche Mengen von Essigsäure waren an den Katalysator gebunden. Auch wenn das Ozonid mit dem Katalysator allein geschüttelt wurde, bildeten sich, wenn auch langsam, gewisse Mengen Essigsäure.

Das Butylenozonid ist in Wasser schwer löslich. Unter Zersetzung geht es langsam in Lösung. Enthält das Wasser eine kleine Menge Ferrosulfat oder Blut, so wird die Aufnahme in Wasser unter Spaltung beschleunigt. In konz. Ferrosulfatlösung tritt augenblicklich Spaltung unter Erwärmung ein, wobei das Eisen jedoch zur Ferristufe oxydiert wird.

Bei der Spaltung mit verdünnter Ferrosulfatlösung werden aus 1 Mol Butylenozonid 1 Mol Essigsäure und 1 Mol Acetaldehyd erhalten. Die Frage, ob die Spaltung mit Katalysatoren in wäßrigem Medium wie die rein hydrolytische auch über Dioxyalkylperoxyd geht und das Di-oxyalkylperoxyd katalytisch weiter zersetzt wird, oder ob nach Art des Zerfalls des Oxymethyläthylperoxyds eine intramolekulare Disproportionierung vorliegt, konnte noch nicht entschieden werden. Aus der Beobachtung, daß mit der Jodkalimethode bei Gegenwart von Eisen mehr aktiver Sauerstoff bei den Ozoniden gefunden wird als ohne Katalysator, wäre eher zu schließen, daß auch im neutral wäßrigen Medium die hydrolytische Spaltung zum

[1]) Vgl. dazu auch F. G. Fischer, Düll u. Ertel, B. 65, 1467 (1932).
[2]) Wieland u. Chrometzka, B. 63, 1028 (1930).

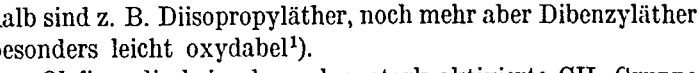
mindesten bevorzugt ist. Als Nebenreaktion neben der hydrolytischen Ringspaltung könnte eine intramolekulare Disproportionierung vor sich gehen, die bei der katalytischen Spaltung im wasserfreien Medium Hauptreaktion wird:



d) Ursachen für die Sprengung der C-C-Bindung nach Anlagerung von Ozon.

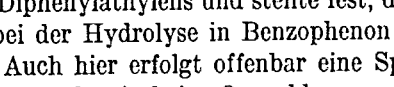
Bei der Autoxydation von Olefinen schiebt sich häufig infolge Aktivierung der der Doppelbindung benachbarten C-H-Bindung der Sauerstoff in die C-H-Bindung ein, und es bildet sich ein Olefinhydroperoxyd. Die Aktivierung der C-H-Bindung wird bedeutend verstärkt, wenn sie zugleich noch ein Sauerstoffatom, z. B. in ätherartiger Bindung, trägt. Deshalb sind z. B. Diisopropyläther, noch mehr aber Dibenzyläther besonders leicht oxydabel[1]).

Olefine, die keine besonders stark aktivierte CH_2-Gruppe besitzen, addieren den Sauerstoff an der Doppelbindung und bilden Äthylenperoxyde, die zunächst in monomerer Form den hypothetischen Molozoniden entsprechen würden.



„Molozonid" Äthylenperoxyd

Staudinger[2]) untersuchte das Peroxyd des asymmetrischen Diphenyläthylens und stellte fest, daß es hochpolymer ist und bei der Hydrolyse in Benzophenon und Formaldehyd zerfällt. Auch hier erfolgt offenbar eine Sprengung der C-C-Bindung ähnlich wie beim Ozonabbau:

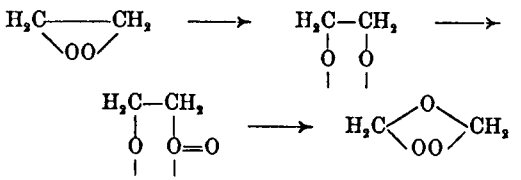


[1]) Eine Zusammenfassung über die Autoxydation von Verbindungen mit aktivierter CH_2-Gruppe befindet sich bei Rieche, Z. Ang. 50, 520 (1937). Vgl. auch Rieche u. Koch, B. 75, 1016 (1942).

[2]) B. 58, 1075 (1925).

Bei der Oxydation des Äthylens selbst mit Sauerstoff entsteht übrigens in analoger Weise neben Äthylenoxyd Formaldehyd. Wir möchten annehmen, daß die Lockerung der C-C-Bindung in all den genannten Fällen — auch bei den Ozoniden — auf *Diradikalbildung* beruht, also eine ähnliche Erklärung findet, wie sie Criegee für die bei der Dehydrierung von 1,2-Glykolen eintretende Auflockerung der C-C-Bindung gegeben hat[1]).

Die Spaltung der primären Anlagerungsprodukte von Sauerstoff an Olefine einerseits und von Ozon andererseits wäre danach schematisch wie folgt aufzufassen:



e) Nebenreaktionen bei der Spaltung von Ozoniden.

Die Spaltung von Ozoniden ist häufig von Gasentwicklung begleitet. Besonders augenfällig fanden wir die Gasentwicklung beim Ölsäureozonid und haben diese bei der Spaltung mit Eisessig, Wasser, Alkali und unter Zusatz von Katalysatoren verfolgt. Je nach den Spaltbedingungen ist die Zusammensetzung des entstehenden Gasgemisches verschieden. Die folgende Tabelle gibt hierüber einen Überblick.

Gasentwicklung bei Spaltung von Ölsäureozonid.

Spaltung mit	Eisessig	Wasser	Wasser + $FeSO_4$
g Ozonid	16	16	11
ccm Gas (über KOH)	132	179	70
Zusammensetzung des Gases in %			
CH_4	46,6	34,1	0
CO	36,2	15,7	15,2
H_2	17,2	50,3	84,8
g Kohlensäure (im Parallelversuch ermittelt)	0	0,118	0,07

[1]) B. 68, 665 (1935); Z. Ang. 50, 153 (1937); 53, 321 (1940).

Zunächst wurde vermutet, daß die Gase Zersetzungsprodukte sind, die aus dem als Lösungsmittel für die Ozonisierung verwendeten Essigester stammen. Ölsäure wurde daher in Tetrachlorkohlenstoff ozonisiert. Die analytischen und optischen Daten des Essigester-Produktes stimmen mit denen des in Tetra gewonnenen genau überein. In Tetra gewonnenes Ölsäureozonid liefert aber bei der Spaltung genau dieselbe Menge Gas fast gleicher Zusammensetzung. Aus der Entwicklung von Methan, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd geht hervor, daß bei der Spaltung des Ozonids oder schon bei der Ozonisierung gleichzeitig ein *Abbau der Kohlenstoffkette* stattfinden muß. Es besteht also die überraschende Tatsache, daß bei der Ölsäureozonid-Spaltung ein immerhin beachtlicher Abbau der Kohlenstoffkette stattfindet. Bei der in der Tabelle aufgeführten Spaltung von 16 g Ozonid mit Wasser treten in den Gasen etwa 80 mg Kohlenstoff auf, d. h. 0,8 Proc. des im Ozonid enthaltenen Kohlenstoffs können in Form von CH_4, CO und CO_2 abgespalten werden. Dies würde bedeuten, falls die Kürzung eines Ozonidmoleküls um ein Kohlenstoffatom eintritt, daß 14 Proc. aller Ozonidmoleküle der „anormalen" Spaltung unterliegen, wobei bei 14 Proc. aller Ozonidmoleküle ein Bruchstück mit 8 statt 9 Kohlenstoffatomen erhalten würde, oder wenn bei der „anormalen Spaltung" die betroffenen Ozonidmoleküle jeweils um die 2 Kohlenstoffatome gekürzt werden, die der Peroxydgruppe benachbart stehen — was wahrscheinlicher ist — so wären 7 Proc. der Ozonidmoleküle davon betroffen. Die Mischung der Spaltprodukte müßte also etwa 6—7 Proc. eines Spaltproduktes mit der Kohlenstoffkette C_8 enthalten. Wir haben das Auftreten eines niedriger siedenden Spaltproduktes, das offenbar eine kürzere Kohlenstoffkette besitzt, auch bereits beobachtet, doch konnte es noch nicht identifiziert werden.

Eine Erklärung für den reaktionsmäßigen Ablauf der „anormalen" Spaltung unter Abbau der Kohlenstoffkette können wir vorläufig noch nicht geben. Daß Peroxyde unter Zwischenschieben der Sauerstoffe zwischen eine C-C-Bindung und Abbau der Kohlenstoffkette zerfallen können, ist verschiedentlich beobachtet worden. Bei der Autoxydation von

Fetten treten u. a. Spaltprodukte auf, niedere Fettsäuren, angefangen von der Ameisensäure, und z. B. auch CO und CO_2.

Cyclische Terpene, wie Suberon und Menthon, bilden, mit Caroscher Säure oxydiert, die entsprechenden 6-Oxyhexansäurelactone zweifellos über die Ketonperoxyde[1]). Lävulinsäureperoxyd liefert beim Behandeln mit Säuren Bernsteinsäureester[2]).

Bei der Auswertung von Ergebnissen der Ozonabbaumethode für Konstitutionsermittlungen auf Grund der Identifizierung der Spaltprodukte scheinen uns die obigen Befunde von Bedeutung zu sein; denn es können, wenn die „anormale Spaltung" unter Abbau der Kohlenstoffkette einen erheblichen Anteil ausmacht, falsche Schlüsse über die Lage der Doppelbindung gezogen werden.

III. Synthese von Ozoniden.

Nachdem feststeht, daß die Ozonide durch Hydrolyse in Di-oxyalkylperoxyde übergehen, sollten sie auch umgekehrt durch Wasserentzug aus Di-oxyalkylperoxyden entstehen können. Das Gelingen einer solchen Synthese wäre zugleich der beste Beweis für die Richtigkeit der Acetalformel.

Verätherungen unter Wasserabspaltungen an Oxyperoxyden sind uns verschiedentlich gelungen. Hierbei wurde zweckmäßig in ätherischer Lösung oder auch in flüssigem Chlormethyl gearbeitet unter Verwendung von Phosphorpentoxyd als wasserabspaltendes Mittel[3]).

Aus höhermolekularen Di-oxyalkylperoxyden wie Di-oxyheptylperoxyd wurden durch längere Einwirkung Öle erhalten, die den Charakter von Ozoniden haben. Es fehlt jedoch der Vergleich, da die Ozonide der entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe nicht bekannt sind. Bei der längeren Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Di-oxyäthylperoxyd in ätherischer Lösung wurde zunächst immer nur ein wenig

[1]) Baeyer u. Villiger, B. 32, 3625 (1899); B. 33, 858 (1900).

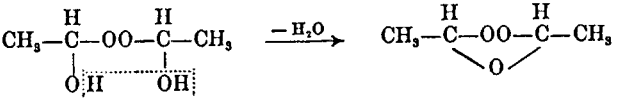
[2]) Pummerer, Ebermayer, B. 64, 807 (1931), Erlangen. Vgl. auch die Betrachtungen über die Spaltung von C–C-Bindungen in: „Die Bedeutung der organ. Peroxyde ....", S. 36ff.

[3]) Rieche u. Meister, B. 66, 718 (1933); Angew. Chem. 49, 101 (1936).

flüchtiges Öl erhalten, das in seinem Charakter dem nichtflüchtigen bei der Ozonisierung von 2,3-Butylen erhaltenen Ozonid ähnlich war, jedoch zersetzlicher. Es bestand aus dimerem Butylenozonid (vgl. später). Schließlich gelang es doch, beim Abtreiben des als Lösungsmittel verwendeten Äthers in den letzten Anteilen ein flüchtiges Peroxyd nachzuweisen. Wir destillierten darum die letzten Anteile des Äthers unter gewöhnlichem Druck unter Verwendung einer längeren Kolonne ab. Dann hinterblieb im Rückstand neben dem nichtflüchtigen ein flüchtiges Peroxyd, das sich durch vorsichtiges Erwärmen und unter Vorschaltung eisgekühlter Glasspiralen, die unten ein kleines Auffanggefäß hatten, austreiben und auffangen ließ. Auch wenn zunächst der gesamte Äther abgetrieben und dieser dann sorgfältig fraktioniert wurde, konnte als letzte Fraktion das Peroxyd erhalten werden.

Das Peroxyd bildet ein dünnflüssiges, farbloses Öl von stechendem Geruch, das beim Erhitzen über der Flamme sehr heftig detoniert. Es siedet bei 27°/55 mm. Der eingehende physikalische und chemische Vergleich mit monomerem Butylenozonid, das durch Ozonisierung von 2,3-Butylen erhalten wurde, ergab, daß das aus *Di-oxyäthylperoxyd durch Wasserabspaltung entstandene Peroxyd identisch mit dem Ozonid* ist. Die Molekulargewichtsbestimmungen lieferten Werte zwischen 119 und 125 (ber. 104), so daß also wirklich die monomere Verbindung vorliegt. Bei der Bestimmung des aktiven Sauerstoffs können nur 37 Proc. d. Th. durch Jodabscheidung aus warmer, angesäuerter Jodalkalilösung erhalten werden, „natürliches" Butylenozonid lieferte unter denselben Bedingungen ebenfalls nur 38 Proc. Die Ozonide unterliegen hierbei weitgehender Zersetzung unter Bildung von Essigsäure. Die folgende Tabelle enthält einige physikalische Konstanten beider Produkte und beweist ihre Identität.

Mit der Synthese des monomeren Butylenozonids ist die Richtigkeit der Acetylformel und der Annahme über den Ablauf der Spaltung weiterhin bewiesen.



	Siedepunkt	Bei		Brechungsindex	Molekularrefraktion
		Dichte	Temp.		
Monomeres Butylenozonid aus 2,3-Butylen	28°/60 mm	1,0270	19,1°	1,38438	23,711
Synthetisches monomeres Butylenozonid	27°/55 mm	1,0294	19,6°	1,38772	23,862

Neuerdings haben Marvel und Nichols[1]) einen Versuch gemacht, aus Di-oxydibenzalperoxyd Stilbenozonid zu erhalten. Sie bekamen aber Benzylidenperoxyd neben Benzoesäure, da die Tendenz zur Bildung des ziemlich beständigen cyclischen Benzylidenperoxyds sicher größer ist als die zur Bildung des Ozonids. Vielleicht ist auch intermediär gebildetes Ozonid in Benzylidenperoxyd übergeführt worden.

IV. Mehrfachmolekulare Ozonide.

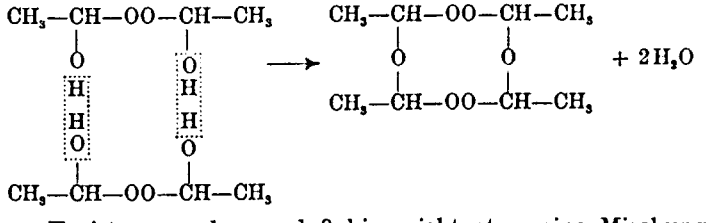
a) Dimere Ozonide.

Bei der Ozonisierung einfacher Olefine hinterbleiben nach dem Abdestillieren der monomeren Ozonide hochsiedende, meist dickflüssige Produkte, die dieselbe analytische Zusammensetzung haben wie die monomeren, und welche ziemlich beständig und weniger explosiv sind[2]). Besonders bei langsamer Ozonisierung stellen sie bei weitem die Hauptmenge des Reaktionsproduktes dar. Bei den meisten Ozonisierungen von Olefinen wurden neben den normalen monomeren Ozoniden solche höhermolekularen Produkte erhalten. Bei der Ozonisierung der Ölsäure und Elaidinsäure konnten wir keine so großen Mengen höhermolekularer Produkte beobachten. Auf Grund von Mol.-Gew.-Bestimmungen in Eisessig glaubte Harries, diesen wenig flüchtigen Ozoniden die doppelte Molekülgröße zuweisen zu müssen. Allerdings setzt er später selbst Zweifel in die Zuverlässigkeit dieser Bestimmungen[3]). Wie eine Nachprüfung ergab, zeigen die Ozonide in Eisessig fast

[1]) J. org. Chemistry 6, 296 (1941); C. 1941, II, 2434.
[2]) Harries u. Evers, A. 390, 338 (1912).
[3]) Harries, A. 410, 1 (1915).

immer ein zu niedriges Mol.-Gew., eine Erscheinung, die auf die spaltende Wirkung des Lösungsmittels zurückzuführen ist. Das Mol.-Gew. nimmt bei längerer Einwirkung immer mehr ab bis zu einem kleinsten Wert, der der vollständigen Spaltung des Ozonids entspricht. Kryoskopische Bestimmungen im Benzol, Dioxan und Cineol ergaben wesentlich höhere Werte, so daß die als dimolekulare Ozonide angesprochenen in Wirklichkeit mehrfachmolekulare sind (vgl. später).

Es ist durchaus möglich, daß die mehrfachmolekularen Ozonide zunächst gewisse kleine Anteile an dimeren Ozoniden enthalten, die jedoch ziemlich rasch zerfallen oder sich weiter polymerisieren. Denn wir haben gute Gründe, anzunehmen, daß dimere Ozonide ganz analog den monomeren gebaut sind und daher 10-Ringe darstellen, von denen keine hohe Beständigkeit zu erwarten ist. Dies konnte durch folgende Versuche bestätigt werden: Es ist uns, wie erwähnt, gelungen, bei der Darstellung des synthetischen monomeren Butylenozonids aus Di-oxyäthylperoxyd auch ein dimeres Butylenozonid herzustellen. Aus Di-oxyäthylperoxyd läßt sich in ätherischer Lösung mittels Phosphorpentoxyd Wasser abspalten. Dabei entsteht neben monomerem Butylenozonid hauptsächlich dimeres. Nach dem vorsichtigen Abdunsten des Äthers und Abtreiben des monomeren Ozonids i. V. hinterbleibt das dimere Ozonid als fast farbloses Öl. Da das Öl hochsiedend und zersetzlich ist, konnte keine Reinigungsmöglichkeit gefunden werden. Die Reaktion führte jedoch immer zu Produkten derselben analytischen Zusammensetzung. Mol.-Gew.-Bestimmungen ergaben eindeutig die doppelte Molekülgröße.



Es ist anzunehmen, daß hier nicht etwa eine Mischung verschieden hochmolekularer Ozonide vorliegt, sondern vielmehr ein dimeres Produkt. Die chemischen und physikalischen

Eigenschaften liegen zwischen denen des monomeren Butylenozonids und des mehrfachmolekularen (polymeren), das durch Ozonisierung von Butylen erhalten wurde. Wir haben versucht, die Reaktion auch beim einfachsten Vertreter, dem Di-oxymethylperoxyd, durchzuführen, da zu erwarten war, daß hier krystallisierte Produkte erhalten werden. In der Tat erhält man bei der Wasserabspaltung mittels P_2O_5 dimeres Äthylenozonid (Tetraoxymethylen-diperoxyd) als krystalline, hochexplosive Substanz, worüber schon früher berichtet worden ist[1]).

Ein monomeres Äthylenozonid konnte hierbei nicht isoliert werden. Das Bestreben, mehrfachmolekulare Ozonide zu bilden, ist beim Äthylen anscheinend stark ausgebildet, so daß nur geringe Mengen monomeres Äthylenozonid entstanden sein werden, die wegen ihrer großen Flüchtigkeit nicht aufgefunden werden konnten.

Es wurde eine große Zahl Bestimmungen der Molekularrefraktion am dimeren Butylenozonid durchgeführt, dabei ergaben sich stets Exaltationen gegenüber Äthersauerstoff, die zwischen 1,0—1,4 lagen. Die Werte sprechen für das Vorliegen zweier Peroxydgruppen.

Um einen gewissen Beweis für das Vorliegen eines 10-Ringes zu bekommen, wurden auch *Parachor*-Bestimmungen durchgeführt. Es wurde gefunden $P = 436$. Legt man den von uns ermittelten Atomparachor für das Peroxydsauerstoffatom von 21,3 zugrunde, so errechnet sich 445,2. Die Exaltation beträgt – 9,2. Mumford u. Phillips[2]) haben nur bis zu 7-gliedrigen Ringen untersucht und finden dabei eine Ringkonstante von – 4. Die Konstante für größere Ringe wird weiter nach der negativen Seite wachsen, so daß auch aus dem Parachorwert auf das Vorliegen eines Ringes mit mindestens 10 Ringgliedern geschlossen werden kann.

Bei der jodometrischen Bestimmung des aktiven Sauerstoffs an dem im Alkohol gelösten dimeren Butylenozonid wurden 70—75 Proc. der berechneten Menge gefunden.

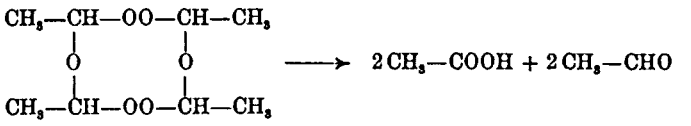
Bei Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure müßten aus 1 Mol Ozonid unter Umkehrung der oben gegebenen Bildungsreaktion 2 Moleküle H_2O_2 und 4 Moleküle Acetaldehyd gebildet werden. Die Bestimmungen ergaben 80 Proc. der geforderten Menge H_2O_2. Bei der Spaltung mit Alkali sollten aus 1 Molekül 2 Moleküle Essigsäure entstehen, eine Menge, die auch tatsächlich gefunden wird. Di-oxäthylperoxyd, das als Zwischenprodukt bei der Hydrolyse anzunehmen ist, zerfällt bekanntlich in derselben Weise, desgleichen natürlich auch monomeres und mehrfachmolekulares Butylenozonid.

---

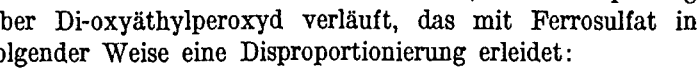
[1]) Rieche u. Meister, B. 66, 718 (1933).

[2]) Soc. 1929, 2112.

Das zunächst wasserunlösliche dimere Butylenozonid geht allmählich beim Schütteln in Lösung über. Der aktive Sauerstoff wird hier nur sehr langsam für die Bildung von Essigsäure verbraucht (nach dem Lösen 4 Proc., nach 12 Stunden 20 Proc.). Bei Gegenwart von Ferrosulfat tritt jedoch sofort Umsetzung ein. Man erhält die berechnete Menge Essigsäure und Acetaldehyd:



Natürlich ist auch hier anzunehmen, daß die Spaltung über Di-oxyäthylperoxyd verläuft, das mit Ferrosulfat in folgender Weise eine Disproportionierung erleidet:



Beim Erhitzen erleidet das dimere Butylenozonid eine bemerkenswerte Spaltung. Das wenig beständige Ringsystem erleidet eine „Crackung". Dabei destilliert zunächst Monoperaldehyd ab, dann geht dimeres Äthylidenperoxyd über, und es hinterbleibt polymeres Äthylidenperoxyd als hochexplosive, immer zähflüssiger werdende Masse, die übrigens bei längerem Erhitzen weiter dimeres Äthylidenperoxyd liefert, bis es schließlich detoniert[1]).

Einer ähnlichen Veränderung unterliegen übrigens auch mehrfachmolekulare Ozonide, nur daß sie unter Aldehydabspaltung die hochexplosiven, polymeren Alkylidenperoxyde liefern.

Es ergibt sich also, daß die meisten in der Literatur als dimere Ozonide beschriebenen Ozonisierungsprodukte höhermolekular sind und lediglich einheitliche dimere Ozonide einfacher Olefine bisher nur durch Synthese aus Dioxyalkylperoxyden zugänglich geworden sind.

---

[1]) Diese Reaktion ist schon früher bei den Mitteilungen über Perparaldehyd [B. 65, 1274 (1932)] und Äthylidenperoxyd [B. 64, 2335 (1931); 72, 1933 (1939)] von uns beschrieben worden.

b) Polymere Ozonide.

Während also das dimere Butylenozonid infolge Unbeständigkeit des Ringes recht zersetzlich ist, sind die bei der Ozonisierung des Butylens nach Abtrennung des Monomeren erhaltenen Rückstände recht beständig. Man kann sie z. B. aus alkoholischer Lösung mit Wasser unzersetzt umfällen oder auch aus heißem Petroläther umlösen. Mit Äther oder Benzol können sie sogar kurze Zeit gekocht werden, ohne daß merkliche Zersetzung eintritt. Die Explosivität ist gering. Nur bei langsamem Erhitzen, z. B. zum Zwecke der Elementaranalyse, ist große Vorsicht nötig, da hierbei äußerst heftige Explosionen beobachtet werden. Es ist dies auf eine noch später zu besprechende Umwandlung in Äthylidenperoxyd zurückzuführen.

Mol.-Gew.-Bestimmungen deuten auf das Vorliegen der 4—8-fachen Molekülgröße hin. Durch Assoziationen, zu denen die Peroxyde in Lösung im allgemeinen neigen, können die erhaltenen Werte nicht vorgetäuscht sein; denn sonst müßte sich eine Konzentrationsabhängigkeit, besonders in Lösungsmitteln mit starkem Dipolcharakter, ergeben. Trotz der großen Zähflüssigkeit der Substanz, die ihre Handhabung sehr erschwert, konnten Dichte, Brechungsindex und Oberflächenspannung gemessen werden. Wir bedienten uns dabei einer Pipette, die beim Füllen an die Vakuumleitung und beim Entleeren an eine Stickstoffbombe angeschlossen wurde. Die bei der Bestimmung der *Molekularrefraktion* gefundenen Werte zeigen, daß auf einen Butylrest ein Äthersauerstoffatom und eine Peroxydgruppe kommen. Die *Parachormessung* deutet auf das Vorliegen keines oder eines sehr großen Ringes.

Die Messung der *Ultraviolettabsorption* ergab, daß die Absorptionskurve des mehrfachmolekularen Butylenozonids sich fast mit der des Diäthylperoxyds deckt, während die des monomeren Butylenozonids nach längeren Wellen hin verschoben ist.

Es ist dieser Effekt auf das Fehlen der Ringstruktur überhaupt oder auf die Ringerweiterung zurückzuführen und hat, was die Peroxydgruppe anbelangt, dieselben Ursachen, die bei der Erörterung über die Absorption der monomeren Ozonide

bereits besprochen wurden. Vergleichsmessungen am dimolekularen Acetonperoxyd (6-Ring) und trimolekularen Acetonperoxyd (9-Ring) ergaben auch hier eine Verschiebung der Absorptionsbanden zu kürzeren Wellen bei der Ringerweiterung[1]).

Alle Befunde deuten also darauf hin, daß die ursprünglich als dimere Ozonide angesprochenen zähen Öle ein Gemisch verschieden hochmolekularer Ozonide darstellen. Je nach den Bildungsbedingungen ist die durchschnittliche Molekülgröße etwas verschieden und liegt wahrscheinlich im Durchschnitt zwischen 4 und 6 Molekülen, wobei natürlich auch kleinere und

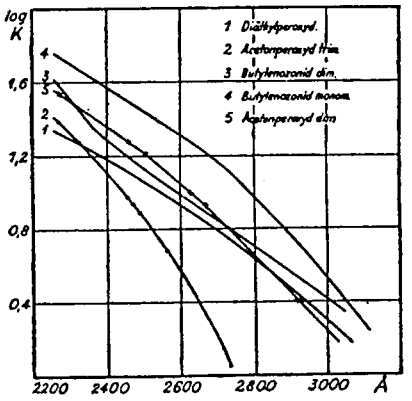
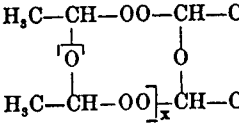


Fig. 2.

größere im Gemisch vorhanden sein können. Das polymere Butylenozonid wäre demnach folgendermaßen zu formulieren:



Es liegen also bei den mehrfachmolekularen und wahrscheinlich auch den polymeren Ozoniden Ringe vor, bei denen die Peroxydgruppe mit Äthersauerstoff alterniert:

[1]) Vgl. dazu auch Rieche u. Koch, B. 75, 1023 (1942).

Die Ringstruktur ist aber keinesfalls sicher bewiesen. Ebensogut könnten bei den höheren Vertretern offene Ketten vorliegen (vgl. später). Bei der Bestimmung des aktiven Sauerstoffs werden die höchsten Werte mit der Jodkalimethode in Eisessig erhalten (95,5 Proc. d. Th.). In Alkohol gelöst, bekommt man nur etwa 70 Proc. d. Th., wie bei fast allen Ozoniden.

Die *Spaltung der mehrfachmolekularen Ozonide* erfolgt im Prinzip genau wie die der monomeren und dimeren. Im Falle des Butylenozonids werden darum mit Alkali äquimolekulare Mengen Essigsäure und Acetaldehyd erhalten. Mit Alkali und molekularem Silber erfolgt der Zerfall unter Abspaltung von Wasserstoff.

Der bei der *Ozonisierung von Äthylen* erhaltene dickflüssige Rückstand ergab bei der kryoskopischen Mol.-Gew.-Bestimmung in Eisessig die doppelte Molekülgröße. In anderen Lösungsmitteln wurden Bestimmungen von uns noch nicht ausgeführt. Nach dem oben Gesagten muß auch dem schwerflüchtigen Äthylenozonid eine höhere Molekülgröße zukommen; denn das dimere Äthylenozonid wurde von uns synthetisch hergestellt und besitzt ganz andere Eigenschaften. Ein mehrfachmolekulares Äthylenozonid dürfte auch das von Briner und Schnorf[1]) aus gasförmigem Äthylen erhaltene Ozonid sein, das bei längerem Stehen Di-oxymethylperoxyd bildete.

$$-CH_2-OO-CH_2-O-CH_2-OO-CH_2-O-$$

Wie später noch in dem Abschnitt über den Mechanismus der Bildung mehrfachmolekularer Ozonide dargelegt werden wird, ist diese Reaktion wahrscheinlich als Kettenreaktion aufzufassen. Danach erscheint es nicht als sicher, ob auch die hochmolekularen Ozonide, wie sie vielfach beobachtet werden, z. B. beim Dicyclopentadien und Dihydrocyclopentadien[2]), große Ringe darstellen. Vielmehr ist es durchaus möglich, daß die Reaktionskette durch Anlagerung einer im Ozonisierungsgemisch befindlichen, etwa durch Spaltung entstehenden Verunreinigung, z. B. ein Aldehyd-, ein Säuremolekül oder auch durch Wasser zum Abbruch kommt. Danach würden die Verhältnisse ähnlich wie beim polymeren Formaldehyd liegen, wo

[1]) Helv. 12, 154 (1929).
[2]) Staudinger, B. 58, 1091 (1925).

auch die Polyoxymethylenkette bestimmte Endglieder trägt, die der Formaldehydlösung zu geringen Teilen beigemengt waren[1]). In der Reihe der sich vom Formaldehyd ableitenden Peroxyde wurde von uns im Bis-oxymethyläther des Dioxymethylperoxyds eine ähnlich gebaute Verbindung aufgefunden[2]):

$$HO—CH_2—O—CH_2—OO—CH_2—O—CH_2—OH$$

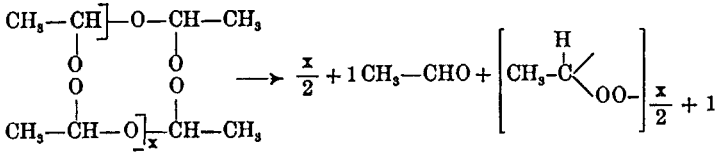
Auch das *mehrfachmolekulare Butylenozonid erleidet wie das dimere eine bemerkenswerte Umwandlung.* Es wird beim Stehen unter Feuchtigkeitsausschluß immer dickflüssiger und wird allmählich hochexplosiv und empfindlich gegen Reibung. Dieser Prozeß wird sehr beschleunigt, wenn man etwas erwärmt und dabei evakuiert. Bei einer Evakuierungsdauer von etwa 2 Stunden, bei 80—90° ist bereits die Umwandlung vollzogen. Diese „Crack-Operation" ist allerdings sehr gefährlich, und sie darf daher nur mit sehr kleinen Mengen durchgeführt werden. Wir haben dabei wiederholt unerwartete, sehr heftige Explosionen erlebt.

Auch wird das Produkt beim Stehen allmählich sehr reibungsempfindlich. Seine Zähflüssigkeit erschwert die Handhabung sehr. Hierbei *nimmt der Gehalt an aktivem Sauerstoff auffälligerweise zu.* Die Elementaranalyse des Umwandlungsproduktes ergibt genau die Summenformel $C_2H_4O_2$. Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs zeigt, daß der gesamte Sauerstoff peroxydischer Natur ist. Mol.-Gew.-Bestimmungen ergeben, daß durchschnittlich etwa mindestens die 4-fache Molekülgröße vorliegt. Bei der Umwandlung entweicht Acetaldehyd. Wir haben es hier mit einem ähnlichen Spaltprozeß zu tun wie beim synthetischen dimeren Butylenozonid, nur daß dort auch noch Perparaldehyd gefaßt werden konnte.

Das mehrfachmolekulare Ozonid erleidet also allmählich eine *Umwandlung in polymeres Äthylidenperoxyd*, wobei aus den großen Ringgebilden oder langen Ketten die Äthersauerstoffbrücken allmählich als Acetaldehyd abgestoßen werden

[1]) Staudinger, A. 474, 145 (1929).
[2]) B. 66, 718 (1933).

und neue Ringe oder Ketten entstehen, bei denen dann nur noch die Peroxydgruppe mit dem Äthylidenrest alterniert.



Das Äthylidenperoxyd kann, wie schon früher mitgeteilt wurde[1]), auf verschiedenen Wegen erhalten werden, z. B. durch Wasserabspaltung aus Oxyäthylhydroperoxyd und Di-oxyäthylperoxyd, und schließlich ist es auch in den Autoxydationsprodukten des Äthyläthers enthalten. Je nach der Art seiner Entstehung ist die durchschnittliche Molekülgröße verschieden. Es liegen sicherlich immer Mischungen von Polymerhomologen vor mit einem mittleren Mol.-Gew. von 4—8 Molekülen[2]). Bei der hydrolytischen Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Äthylidenperoxyd in Wasserstoffperoxyd und Acetaldehyd, beim Kochen mit verdünnter Natronlauge geht es quantitativ in Essigsäure über.

V. Über den Mechanismus der Bildung von monomeren und polymeren Ozoniden.

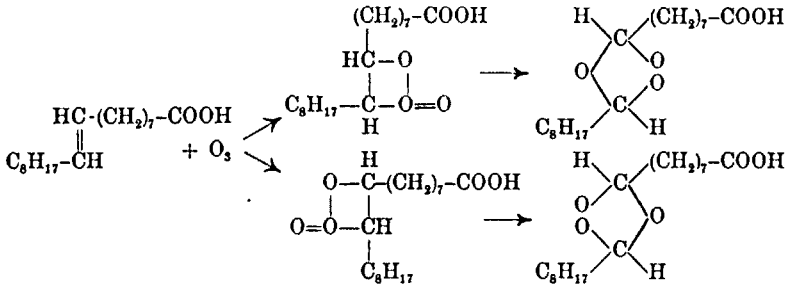
Ölsäure- und Elaidinsäure-ozonid.

Wenn bei der Ozonanlagerung an Ölsäure und Elaidinsäure, die im Verhältnis der *cis-trans*-Isomerie zueinanderstehen, zunächst eine Verwandlung der Doppelbindung in die einfache Bindung erfolgt unter vorübergehender Wiederherstellung der freien Drehbarkeit, oder wenn bei der Bildung des 5-Ringes zeitweilig eine freie Drehbarkeit oder gar völlige Trennung der Molekülhälften eintritt, so müßten eigentlich aus beiden Säuren identische Ozonide entstehen. Sind die Ozonide aber nicht identisch, so würde dies darauf hindeuten, daß die Ozonanlagerung und die Sprengung der C-C-Bindung

[1]) Rieche u. Meister, B. 64, 2335 (1931); Baeyer u. Villiger, B. 33, 2484 (1900); Wieland u. Wingler, A. 431, 315 (1923).

[2]) Rieche u. Meister, B. 64, 2335 (1931).

erfolgt unter Aufrechterhaltung der Stellung der beiden im Ozonid-Ring befindlichen C-Atome zueinander. Dabei könnten in diesem Falle aus jeder Säure zwei verschiedene Ozonide, im ganzen also vier, entstehen, wie für den Fall der Ölsäure durch folgendes Formelbild veranschaulicht wird:



Analog würde die Elaidinsäure zwei von den Ölsäureozoniden verschiedene Ozonide bilden. Daneben ist noch eine große Zahl von optischen Isomeren denkbar, da jedes Molekül zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt. Das soll aber hier unberücksichtigt bleiben. Wenn Ölsäure- und Elaidinsäureozonid verschieden sind, so läßt dies auf den Reaktionsablauf der Ozonidbildung gewisse Schlüsse zu. Es würde dies vielleicht einen Beweis bilden für die Reaktion in mindestens 2 Stufen: Primärozonidbildung und Umlagerung zum Isozonid unter Aufrechterhaltung der ursprünglichen Lage der Kohlenstoffatome zueinander. Für eine derartige Untersuchung war es zunächst einmal nötig, reinste Ölsäure und Elaidinsäure zu gewinnen.

Reine Ölsäure[1]). Auch die im Handel befindliche reinste Ölsäure enthält nach unseren Versuchen noch etwa 5 Proc. Stearinsäure und 2—3 Proc. Linolsäure, die durch sorgfältige Destillation nicht vollständig abzutrennen waren. Wir sind durch zahlreiche mühevolle Destillationsversuche allein oder kombiniert mit Krystallisationen nicht zu befriedigenden Ergebnissen gekommen. Auch die Destillation der Ester führt nicht zum Ziel, da im Hochv. die Siedepunkte der Ölsäure und der begleitenden Säuren zu nahe beieinanderliegen. Das Umkrystallisieren der Blei- und Bariumsalze kann nur für eine rohe Trennung verwendet werden; denn es entstehen hierbei immer wieder eutektische Gemische, die nicht

[1]) Versuche mit H. Pfeiffer.

vollständig zu trennen sind. Ein anderes Verfahren gibt Bertram[1]) an unter Verwendung einer Komplexverbindung mit Mercuriacetat. Als Lösungsmittel wird Eisessig und Methylalkohol verwendet, wodurch bei der Zerlegung der Komplexverbindung mit Salzsäure Esterbildung auftritt, die wiederum eine alkalische Verseifung notwendig macht. Außerdem ist die Komplexverbindung wegen harziger Beschaffenheit nur schwer zu filtrieren.

Holde und Gorgas[2]) geben ein Verfahren zur Herstellung reinster Ölsäure über Dibromstearinsäure an. Dibromstearinsäure kann durch Umfällen aus Petroläther gereinigt werden. Wir haben diese Methode nachgearbeitet. Das Verfahren ist zwar sehr umständlich, doch waren die Ausbeuten zufriedenstellend. Die erhaltene Ölsäure wies die erwartete Jodzahl auf. Ihr Schmelzpunkt lag jedoch bei 14°. Die von den Verfassern gegebenen Analysen für Dibromstearinsäure beweisen die Reinheit des Produktes keinesfalls; denn unter Zugrundelegung des höheren Wertes wäre ein Gehalt von 1,5 Proc. Tetrabromstearinsäure möglich, beim niedereren Wert könnten noch 0,8 Proc. gesättigte Säuren in dem Produkt sein, entsprechend 1,3 Proc. in dem entbromten.

Getäuscht wurden wir auch eine Zeitlang dadurch bei unseren Reinigungsversuchen, daß bei reinster Ölsäure vom Schmelzp. 7° und der Jodzahl 0,991 durch kleine Beimengungen von Stearinsäure der Schmelzpunkt *erhöht* wird, z. B. bei einem Gehalt von 1,6 Proc. (Jodzahl 0,962) auf 9—9,5°. Die Angaben der Literatur über den Schmelzpunkt der Ölsäure schwanken zwischen 6,5 und 18°. Schließlich schlugen wir den folgenden Weg ein:

Reinste Ölsäure (Merck) wurde wiederholt aus Aceton umkrystallisiert unter Kühlung mit Kältemischung und Abnutschen bei etwa − 15°. Dabei fällt zuerst eine stark stearinsäurehaltige Fraktion aus. Bei nachfolgendem, 3-maligem Umkrystallisieren aus Aceton unter großem Verlust gelingt es, die Linolsäure in den Filtraten anzureichern, die eine Jodzahl über 1,00 zeigen. Schließlich konnte durch eine weitere Krystallisation mit viel Aceton bei − 18° im Krystallisat der Rest der Stearinsäure zur Abscheidung gebracht werden. Bei weiterem Umkrystallisieren der aus diesem Filtrat erhaltenen Ölsäure ändern sich Jodzahl und Schmelzpunkt nicht mehr. Die so gewonnene, unseres Erachtens reine Ölsäure schmilzt scharf bei 7°, Dichte bei 19,6° = 0,892, Brechungsindex Na_D 19,6 = 1,46011.

Reine Elaidinsäure[3]). Die rohe Elaidinsäure stellten wir aus reiner Ölsäure durch Umlagerung mit NO_2 nach Farnsteiner[4]) her. Die Reinigung erfolgte durch wiederholtes Umkrystallisieren zunächst aus Aceton unter Lösen bei Zimmertemperatur und Abscheiden und Abfiltrieren bei − 16°, dann aus Äther. Die so gereinigte Säure fängt bei 42°

---

[1]) R. 46, 397 (1927).
[2]) Z. Ang. 1926, 1443.
[3]) Versuche mit H. Pfeiffer.
[4]) C. 1899, I, 545.

an zu sintern und ist bei 44° geschmolzen. Destillation i. Hochv. und anschließendes wiederholtes Umkrystallisieren änderten weder den Schmelzpunkt noch die Ergebnisse der Elementaranalyse und Jodzahl.

Ölsäure- und Elaidinsäureozonid[1]).

Die reinen Säuren wurden unter gleichen Bedingungen in reinstem Essigester ozonisiert. Nach dem Abdestillieren des Essigesters i. V. wurden die letzten Reste durch längeres Behandeln des Rückstandes i. Hochv. bei 30° entfernt.

Das Ölsäureozonid ist ein klares, farbloses Öl von sirupartiger Konsistenz, das in den sauerstoffhaltigen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich ist.

Das Elaidinsäureozonid ist schon bei 30° ein sehr dickflüssiges Öl. Bei 20° wird es zähflüssig und beginnt sich zu trüben durch Ausscheidung fester Anteile. Seine Löslichkeitseigenschaften sind wie die des Ölsäureozonids.

In der folgenden Tabelle sind die physikalischen Daten der beiden Ozonide zusammengestellt, die sich mit den von Harries und Mitarbeitern gefundenen Werten nicht ganz decken:

	Dichte bei 19,6°	Brechungsindex Na_D bei 19,6°	Mol.-refraktion	Exaltation gegen Äther–O
Ölsäureozonid . .	1,0177	1,46767	90,158	0,573
Elaidinsäureozonid	1,0224 (bei 20°)	1,46747 (bei 20°)	89,72	0,135

Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmungen am Ölsäureozonid in Eisessig liefern die einfache Molekülgröße. Es ist jedoch nicht sicher, ob nicht schon während der Bestimmung eine gewisse Spaltung einsetzt. Jedenfalls steigt der Gefrierpunkt bei einigem Stehen und erneutem Ablesen mehr und mehr. Kryoskopische Bestimmungen in Dioxan ergeben zu hohe Werte, die mit steigender Konzentration ansteigen, so daß Assoziation vorliegt. Die Werte deuten auf das Vorliegen der einfachen Molekülgröße bei völliger Dissoziation, also unendlicher Verdünnung. Gänzlich unerklärlich ist das Verhalten bei der ebullioskopischen Bestimmung in Äther und Alkohol. Hier werden Mol.-Gewichte erhalten,

[1]) Ölsäureozonid und Elaidinsäureozonid sind von Harries u. Mitarbeitern hergestellt worden. Hierbei wurden zunächst leichter die sogenannten „Perozonide" erhalten als die normalen Ozonide. Harries u. Thieme, A. 343, 354 (1905) u. Franck, B. 39, 2844 (1906); B. 42, 446 (1909); A. 374, 356 (1910). Vgl. auch Molinari u. Soncini, B. 39, 2735 (1906). Das Elaidinsäureozonid wurde nicht näher untersucht. Unterschiede zum Ölsäureozonid wurden nicht gefunden.

die zwischen der 1- und 3-fachen Molekülgröße schwanken, und zwar werden in höheren Konzentrationen die niedrigeren Werte erhalten.

Beim Elaidinsäureozonid werden nach der kryoskopischen Methode in Dioxan schwankende Werte erhalten, die meist zwischen der 1- und 2-fachen Molekülgröße liegen, ebenso liegen auch die Werte der ebullioskopischen Bestimmung in Äther und Alkohol. Eine eindeutige Abhängigkeit von der Konzentration besteht nicht.

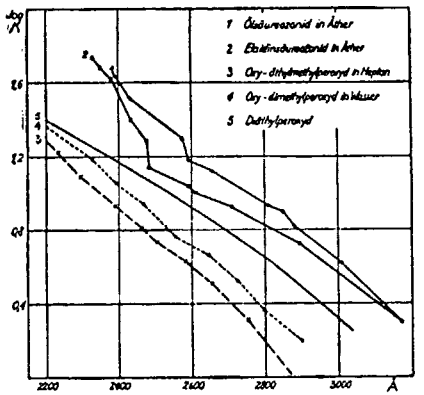


Fig. 3.

Ultraviolettabsorption von Ölsäure- und Elaidinsäure-ozonid in Äther.

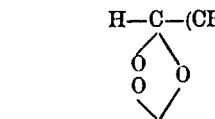
Die Kurven der Ultraviolettabsorption zeigen bei den beiden Ozoniden gewisse Verschiebungen. Sie deuten auf die Verschiedenheit der Ozonide hin, daß also die Peroxydgruppe verschieden substituiert ist und damit eine Verschiebung der Absorptionsbanden eintritt, die etwa in der Größenordnung liegt wie beim Oxymethyl-äthylperoxyd und Oxäthyl-methylperoxyd.

Die Spaltung des Elaidinsäureozonids ergab, wie zu erwarten, dieselben Bruchstücke wie Ölsäureozonid. Auch ist hierbei ein „anormaler" Abbau unter Gasentwicklung zu beobachten. Die entstehenden Gasmengen sind bei gleichen Spaltbedingungen etwa dieselben wie beim Ölsäureozonid, doch ist die Zusammensetzung des entstehenden Gasgemisches verschieden. Während bei der Spaltung mit Eisessig aus Ölsäureozonid ein Gemisch entsteht, das fast zur Hälfte aus Methan besteht, wird aus dem Elaidinsäureozonid unter denselben Bedingungen sehr wenig Methan, dagegen sehr viel Wasserstoff erhalten.

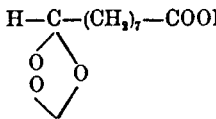
Mechanismus der Ozonidbildung.

Ölsäure- und Elaidinsäureozonid sind zwar einander recht ähnlich, doch sind die aufgefundenen Unterschiede immerhin so groß, daß auf das

Vorliegen einer verschiedenen Konstitution geschlossen werden kann. Es ist anzunehmen, daß von den insgesamt je zwei möglichen Ozoniden je eines bevorzugt ist. Die Anlagerung des Ozons wird nach den von anderer Seite bei Fumar- und Maleinsäure und ihren Estern gemachten Beobachtungen durch Carboxylgruppen behindert. Daraus ist zu schließen, daß Ozon sich bei ungesättigten Carbonsäuren bevorzugt an die der Carboxylgruppe abgewandte Seite anlagert. Dieses Verhalten wird nicht allein durch die abdeckende Wirkung der Carboxylgruppen auf die Doppelbindung erklärt; denn die Fumar- und Maleinsäureester bilden normale Ozonide. Es wird also auch der Ladungszustand der Substituenten eine Rolle spielen. Bei der Ozonanlagerung an Ölsäure und Elaidinsäure wird die Carboxylgruppe, obwohl sie durch 7 CH_2-Gruppen von der Doppelbindung getrennt ist, einen gewissen dirigierenden Einfluß haben in dem Sinne, daß auch hier die Ozonanlagerung bevorzugt zunächst an der der Carboxylgruppe abgewandten Seite eintritt. Damit würden dann in der Hauptsache folgende beiden Ozonide entstehen:



Ölsäureozonid



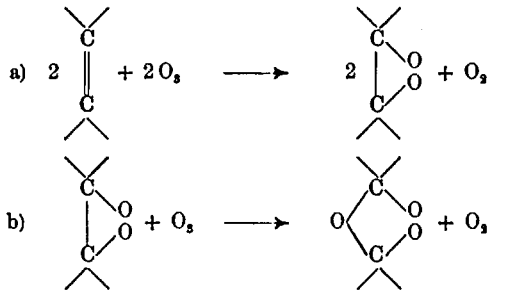
Elaidinsäureozonid

Aus der beobachteten Verschiedenheit der beiden Ozonide und auch aus der Tatsache, daß die Ozonide des Fumar- und Maleinsäureäthylesters verschiedene Eigenschaften haben, ferner aus der Beobachtung, daß sich *trans*-Isomere rascher ozonisieren als *cis*-Isomere[1]), und weil schließlich die bei der Ozonidbildung auftretende Reaktionswärme bei *cis-trans*-Isomeren unterschiedlich ist[2]), können gewisse Rückschlüsse auf den Verlauf der Ozonidbildung gezogen werden. Es ist ausgeschlossen, daß eine auch nur vorübergehende völlige Trennung der doppelten Bindung unter Auftreten von Bruchstücken — etwa radikalartiger Natur — und ein direktes Zwischenschieben des Ozonmoleküls erfolgt; denn sonst würde nur *ein* Ozonid oder aus den beiden Säuren dasselbe bestimmte Gemisch von Ozoniden entstehen. Bei der Anlagerung des Ozons, die wohl vorübergehend, aber sehr kurz zur Primärozonidbildung und damit zum Auftreten der einfachen C–C-Bindung führt, der Auflösung dieser C–C-Bindung und der Einlagerung der Äthersauerstoffbrücke wird zwar zeitweilig die freie Drehbarkeit hergestellt, doch ist eine Fixierung der Substituenten an bestimmten Punkten der C-Atome erfolgt. Es wird also das Brückensauerstoffatom sich am schnellsten nur an den Punkten der C-Atome binden können, an denen die C-Atome vorher verknüpft

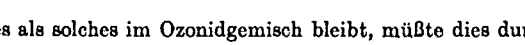
[1]) Noller, Carsin, Martin u. Hawkins, Am. Soc. 58, 24 (1936); Briner u. Frank, Helv. 21, 1297 (1938).

[2]) Briner, Ryffel u. Nemitz, Helv. 21, 357 (1938).

waren. Für eine vorherige Wanderung der H-Atome und Alkylreste an den C-Atomen dürfte keine Veranlassung bestehen. Die Gründe, weshalb die C–C-Bindung bei der Ozonanlagerung sich löst, sind schon früher erörtert worden. Dabei erscheint uns durchaus die Möglichkeit gegeben, daß die Ozonidbildung nicht nur jeweils aus dem Zusammentreffen eines Olefinmoleküls mit einem Ozonmolekül erfolgt. Sie könnte auch zu einem gewissen Procentsatz, besonders bei hoher Ozonkonzentration, so vor sich gehen, daß aus Olefin und zwei Sauerstoffatomen eines Ozonmoleküls zunächst ein Alkylenperoxyd gebildet wird und dann der labile 4-Ring durch das eine, durch besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnete Sauerstoffatom eines weiteren Ozonmoleküls gespalten wird:



Schließlich ist es auch als Teilreaktion möglich, daß bei der Ozonidbildung der molekulare Sauerstoff in der Weise mitwirkt, daß er zunächst ein Alkylenperoxyd bildet, das dann durch Ozon nach Reaktion b zum Ozonid weiter oxydiert wird. Ozon vermag die oxydierende Wirkung von Luftsauerstoff bekanntlich zu beschleunigen, indem es in den Ablauf einer Kettenreaktion als Beschleuniger eingreift[1]). Daß sich der molekulare Sauerstoff nicht nur bei der Ozonisierung von Aldehyden, sondern auch bei der Ozonisierung von Olefinen beteiligt, zeigte F. G. Fischer[2]). Beim Cyclohexen war die Absättigung der Doppelbindung schon erreicht, nachdem erst 80 Proc. der theoretisch zu erwartenden Ozonmenge durchgeleitet waren. Die Einwirkung des Sauerstoffs kann, wenn er überhaupt an der Doppelbindung angreift, natürlich zunächst nur zu einem Alkylenperoxyd führen:



Falls es als solches im Ozonidgemisch bleibt, müßte dies durch den Mindergehalt an Sauerstoff gegenüber dem Ozonid bei der Elementaranalyse erkennbar sein. Beim Ölsäure- und Elaidinsäureozonid und bei

[1]) Vgl. z. B. Briner u. Mitarbeiter, Helv. 15, 201 (1932); 19, 850 (1936).

[2]) A. 486, 80 (1931).

dem von uns besonders eingehend untersuchten Butylenozonid finden wir allerdings keine Anzeichen hierfür. Auch bei vielen anderen Ozoniden, die in der Literatur beschrieben sind, ergibt die Analyse keine Anhaltspunkte für eine Beimengung an Alkylenperoxyd. Es ist also schon möglich, daß Alkylenperoxyd durch Ozon in Ozonid übergeht. Auch polymeres Alkylenperoxyd könnte vielleicht durch Ozon in polymeres Ozonid übergehen gemäß Reaktion b.

Die Bildung polymerer Ozonide als Kettenreaktion.

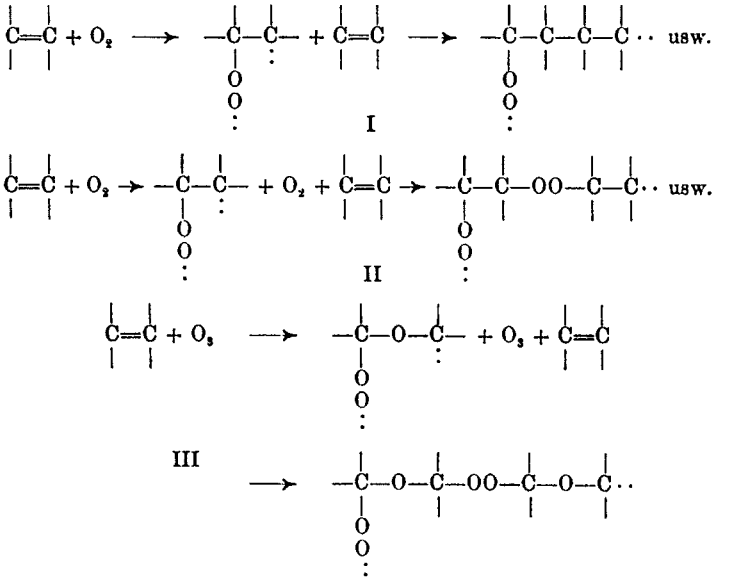
Es bleibt noch die Frage der *Bildung der mehrfachmolekularen Ozonide* zu erörtern. Auffällig ist, daß besonders bei kleinen Olefinmolekülen eine größere Neigung zur Bildung Polymerer besteht. So wird aus dem Äthylen fast nur das mehrfachmolekulare Ozonid erhalten. Es könnten hier zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionsweisen der Ozonidbildung nebeneinander verlaufen. Von überragendem Einfluß ist die Natur des Lösungsmittels, z. B. begünstigt Tetrachlorkohlenstoff die Bildung Polymerer, während im Essigester vorzugsweise Monomere erhalten werden. Bei der Ölsäure und Elaidinsäure erhielten wir dagegen in jedem Falle, auch in Tetrachlorkohlenstoff, im wesentlichen das monomere Produkt, wenn allerdings auch die Mol.-Gew.-Bestimmungen aus noch nicht geklärten Gründen sehr schwankende Werte aufweisen. Wenn nicht andere, noch unbekannte Ursachen vorliegen, z. B. Assoziationen, so ist auch bei diesen Ozoniden ein gewisser Teil polymer. Die Polymerisation müßte in dem Augenblick einsetzen, wo die C-C-Bindung auseinanderreißt. Die beiden Molekülhälften bleiben noch durch die Peroxydgruppe verknüpft. Eine nachträgliche Polymerisation monomeren Ozonids erscheint als ausgeschlossen, sie wurde jedenfalls nie beobachtet, wohl aber scheint ein Mehrfachmolekulares weiter polymerisieren zu können[1]).

Alles deutet darauf hin, daß *die Bildung polymerer Ozonide als Kettenreaktion* aufzufassen ist[2]). Auch die von Harries und

[1]) Harries, A. 410, 1 (1915).

[2]) Auch Staudinger bezeichnete die Bildung polymerer Ozonide gelegentlich in einer Diskussionsbemerkung als Kettenreaktion, bei der „Mischpolymerisation" von Olefinen mit Ozon eintritt.

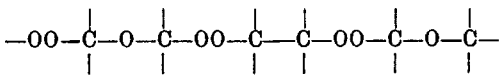
Seitz[1]) gemachte Beobachtung, daß bei tieferer Temperatur mehr Polymeres und bei höherer mehr Monomeres entsteht, spricht für einen Kettenmechanismus. Ähnlich wie bei der Polymerisation von Olefinen infolge Einwirkung von aktivem Sauerstoff ein radikalartiger Keim entsteht, der nun weitere Olefinmoleküle anlagert unter Wachstum der Kohlenstoffkette, wobei immer wieder ein C-Radikal entsteht, das aufs neue anlagerungsfähig ist, kann die Bildung polymerer Äthylenperoxyde sowohl als auch polymerer Ozonide vor sich gehen:



Bei Reaktion III könnte die Kettenreaktion auch über Primärozonide (Molozonide) gehen und die Trennung der C-C-Bindung erst bei deren Umlagerung erfolgen. Der Kettenabbruch kann einmal durch Ringbildung erfolgen unter Ableitung der Energie des Kettenträgers als Wärme. Das ist wahrscheinlich bei den mehrfachmolekularen Ozoniden einfacher Olefine der Fall, oder es lagert sich an die reaktionsfähigen Endstellen eine Beimischung oder ein Spaltprodukt

[1]) A. 410, 6 (1915).

des Ozonids an, wodurch Inaktivierung erfolgt. Eigentlich wäre auch eine Einlagerung von Äthylenresten zu erwarten, so daß also eine Polymerisation des Olefins nebenhergehen müßte. Das ist aber nicht der Fall, solange die Ozonkonzentration oder die Sauerstoffkonzentration so hoch ist, daß jedes Radikal sofort abgefangen wird. Aber das Mitspielen des molekularen Sauerstoffs ist zu erwarten, besonders wenn die Ozonkonzentration in der Lösung gering ist. Dann dürften die Kettenreaktionen II und III gemischt ineinander verlaufen, und als Reaktionsprodukte entstehen gemischte Ozonid-Peroxyde z. B. folgenden Typs:



Bei der Spaltung dieser Art von Mischverbindungen entstünden dann neben den normalen anormale Spaltprodukte, bei denen die C–C-Bindung nicht gelöst worden ist, also kein Ozonabbau, sondern nur Oxydation stattgefunden hat.

Die sogenannten „Oxozonide".

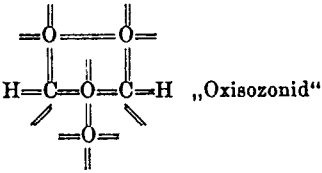
Bei längerer Behandlung von Olefinen mit Ozon oder bei Weiterbehandlung von Ozoniden mit Ozon beobachtete Harries das Auftreten von Verbindungen, die den Ozoniden im Äußeren sehr ähnlich waren, jedoch *mehr Sauerstoff* enthielten. Die Elementaranalyse deutete darauf hin, daß für eine Doppelbindung 4 Sauerstoffatome aufgenommen waren. Entsprechend steigt auch der Oxydationswert. Da die Produkte aus Ozoniden entstanden waren, so nahm Harries an, daß diese noch ein Sauerstoffatom mehr angelagert haben und nannte sie „*Oxozonide*".

Im Falle des Propylens wurde ein „Oxozonid" erhalten[1]), das sogar beständiger sein sollte als das sehr labile Ozonid. Harries äußerte die Vermutung, daß sich die Oxozonide vom „Oxozon" ableiten, das bei hohen Ozonkonzentrationen dem Ozon beigemengt sei[2]). Die Oxozonide sollten den Sauerstoff

[1]) Harries u. Häffner, A. 374, 330 (1910).
[2]) Z.El.Ch. 18, 128 (1912); B. 45, 936 (1912).

in Oxoxydform angelagert haben: >O=O. Unterdessen ist aber nachgewiesen worden, daß Oxozon nicht existiert[1]).

Schon früher hatten wir zur Frage der Existenz der Ozonide Stellung genommen und versucht, in Anlehnung an Harries eine zweckmäßige Formulierung aufzustellen[2]). Wir verfügten damals noch nicht über eigene Untersuchungsergebnisse und unterstellten die von Harries gegebenen Deutungen zunächst als richtig. Falls überhaupt „Oxozonide" existieren, hielten wir eine Formulierung als „Oxisozonid" für richtiger, als die „Oxozonide" von den Molozoniden abzuleiten. Die Anlagerung von Sauerstoff wäre hier wohl am besten mittels Elektronenformeln darzustellen. Unter der Annahme, daß das Äthersauerstoffatom ein Sauerstoffatom angelagert hat, das so zur Auffüllung seines unvollständigen Octetts gelangt, kommen wir zu folgender Formulierung:



Es ist durchaus möglich, daß solche „Oxoxyde" als labile Zwischenstufen bei der Behandlung von Ozoniden und auch bei Verbindungen, die Äthersauerstoffatome enthalten, mit Ozon auftreten. Solche labilen Anlagerungsverbindungen wurden von uns auch als erste Stufen der Ätherautoxydation für möglich gehalten[3]). Damals wurde aber diese Formulierung der „Oxozonide" nur unter Vorbehalt gegeben, und es wurde eine Untersuchung der ganzen Frage angekündigt.

Die Untersuchung hat nun am Beispiel des Butylenozonids ergeben, *daß die als „Oxozonide" angesprochenen, ziemlich beständigen Verbindungen anderer Natur* sind, als ursprünglich angenommen, und daß sie den *Sauerstoff nicht in Oxoxyd-Form, sondern als normalen peroxydischen Sauerstoff* enthalten. Es ist anzunehmen, daß dies auch für andere „Oxozonide" gilt.

2,3-Butylen wurde unter Bedingungen ozonisiert, wie sie Harries für die Oxozonidbildung angibt und durch Evakuieren und Durchführung eines gut getrockneten Stickstoffstroms mittels einer sehr feinen Capillare bei Zimmertemperatur von

---

[1]) Riesenfeld u. Schwab, B. 55, 2088 (1922); Staudinger, B. 58, 1088 (1925).

[2]) Alkylperoxyde und Ozonide S. 149.

[3]) Rieche u. Meister, Z. Ang. 49, 101 (1936).

allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Man erhält in der Tat ein ziemlich dickflüssiges Öl, dessen Eigenschaften bezüglich Elementaranalyse, Brechungsexponent und Dichte sich mit den von Harries gegebenen nahezu decken. Die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff bei der Elementaranalyse sowie die für das Mol.-Gew. liegen etwas über den von Harries gefundenen. Allerdings hat Harries seine Mol.-Gew.-Bestimmung in Eisessig durchgeführt, wir in Benzol. Beim Nachbehandeln von mehrfachmolekularem Butylenozonid mit Ozon wird ebenfalls ein Produkt ähnlicher Eigenschaften erhalten. Die Analysenwerte für den Kohlenstoff liegen beim Butylenoxozonid etwas höher, wenn man jedoch einmal kurze Zeit im Wasserbad auf 90° erwärmt und dann noch einmal evakuiert, erhält man auf $C_2H_4O_2$ theoretisch stimmende Analysenwerte. Die Mol.-Gew.-Bestimmung ergibt dann in Benzol $(C_2H_4O_2)_8$, d. h. also, mindestens 4 Ozonidmoleküle sind miteinander vereinigt.

	C	H	Dichte 19,6°	n_D	Mol.-Gew. gef.
„Butylenoxozonid"(Harries)	39,9 40,1	7,2 7,1	1,160	1,432	240 (Eisessig)
Dsgl. aus Butylen d. Ozonisierung	41,2	7,3	1,163	1,437	in Benzol: 305
Obiges kurz erwärmt	39,5	6,9	1,163	1,443	262
Äthylidenperoxyd aus Dioxyäthylperoxyd	40,5	6,8	1,161	1,440 1,451	260—490
Berechnet für $(C_2H_4O_2)_4$	39,98	6,72	—	—	240
Butylenozonid, polymer*)	44,6	7,7	1,154	1,443	400—550

*) Aus der Tabelle geht hervor, wie ähnlich Brechungsexponent und Dichte des „Butylenoxozonids" denen des mehrfachmolekularen Butylenozonids sind. Lediglich die Analyse und der Gehalt an aktivem Sauerstoff ergeben einen eindeutigen Unterschied.

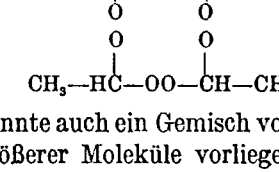
Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs ergab z. B. 17,7 Proc. O, bei einem nachozonisierten, mehrfachmolekularen Butylenozonid 19,9 Proc.

Falls der gesamte Sauerstoff peroxydisch ist, errechnen sich 26,6 Proc., für Butylenozonid 15,4 Proc. Da beim Butylenozonid sonst günstigstenfalls 70 Proc. d. Th. an aktivem Sauerstoff gefunden wurden (jodometrisch mit Ferrosulfat als Katalysator), so zeigen auch die

Bestimmungen des Oxydationswertes, daß das Ozonid reicher an aktivem Sauerstoff geworden ist.

Wenn ein Sauerstoffatom aber in „Oxoxyd-Form" gebunden wäre, so müßte dies vermutlich viel rascher mit Reduktionsmitteln reagieren als gewöhnlicher peroxydischer Sauerstoff. Mit Alkali wird mehr Essigsäure erhalten als aus Ozoniden.

Ferner ersieht man aus der Tabelle, wie ähnlich das sogenannte „Butylenoxozonid" dem mehrfachmolekularen Äthylidenperoxyd ist, das nach dem im vorigen Abschnitt über mehrfachmolekulare Ozonide Gesagten aus diesen sehr leicht entstehen kann. Auch in den chemischen Eigenschaften, wie Umsetzung mit Alkali und bei der katalytischen Spaltung mit Ferrosulfat, ähnelt das „Butylenoxozonid" dem Äthylidenperoxyd. Wir möchten daher annehmen, daß die *als „Oxozonide" bezeichneten Verbindungen in Wirklichkeit mehrfachmolekulare Alkylidenperoxyde* sind, und daß es sich beim „Butylenoxozonid" um *Äthylidenperoxyd* handelt. Die ziemlich gute Übereinstimmung, mit der sowohl von Harries und uns an verschiedenen Produkten Mol.-Gewichte zwischen 240 und 260 gefunden wurden, macht hier das Vorliegen der 4-fachen Molekülgröße wahrscheinlich:



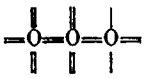
Natürlich könnte auch ein Gemisch von Polymerhomologen kleinerer und größerer Moleküle vorliegen.

Es konnte früher gezeigt werden, wie leicht das dimere und das mehrfachmolekulare Butylenozonid unter Acetaldehydabspaltung in Äthylidenperoxyd übergehen. Bei den in der Literatur beschriebenen Darstellungsweisen für „Oxozonide" sind diese Bedingungen für die Bildung von Alkylidenperoxyden unter Abspaltung von Acetaldehyd durchaus gegeben, so daß sie also durch Ozonidspaltung während der Ozonisierung oder der Aufarbeitung des Ozonids erst entstehen.

Dabei ist nun die Frage zu erörtern, ob „Oxozonide", also Alkylidenperoxyde, nicht auch so entstehen können, daß sich ein bevorzugt reaktionsfähiges Sauerstoffatom des Ozons zunächst an das Äthersauerstoffatom des Isozonids anlagert zum „Oxisozonid" und dann eine Stabilisierung durch Ringerweiterung erfährt. Ein Sauerstoffatom des Ozons, das sich, wie z. B. aus der intensiven Absorption hervorgeht, in stark

ungesättigtem Zustande befinden muß, besitzt besondere Reaktionsfähigkeit, und es ist in der Lage, als einziges zu reagieren.

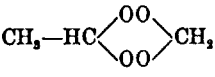
Dieses Sauerstoffatom hat, wie aus folgender Formel hervorgeht, ein unvollständiges Octett:



Es wird leicht abgestoßen und hat das Bestreben, seine Achterschale aufzufüllen. Es ist also durchaus möglich, daß bei der Behandlung von Ozoniden sich dieses Atom zunächst an die Ätherbrücke anlagert, wobei dann vorübergehend ein „Oxisozonid" entsteht, wie es auf S. 236 schon formuliert ist, und dann dieses Sauerstoffatom sich in den Ring einschiebt.

Diese Frage kann nach den bisher vorliegenden Versuchsergebnissen noch nicht beantwortet werden. Aus den Ausbeuten an „Oxozonid" müßten gewisse Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus gezogen werden; denn bei seiner Entstehung unter Abspaltung von Aldehyd dürfte nur die Hälfte des Ozonids in Oxozonid (Äthylidenperoxyd) übergehen können.

Falls die Alkylidenperoxydbildung („Oxozonidbildung") aus dem Ozonid durch das Einschieben des Sauerstoffs in den Ring erfolgt, so müßten aus unsymmetrisch gebauten Ozoniden, wie z. B. Propylenozonid, unsymmetrische Alkylidenperoxyde entstehen; denn es ist nicht anzunehmen, daß bei der anderen, als möglich angesehenen Bildung des „Oxozonids" durch Aldehydabspaltung beide in Frage kommenden Aldehydarten gleichmäßig abgespalten werden. Aus Propylenozonid müßte also im ersten Fall ein Alkylidenperoxyd folgender Konstitution entstehen:



im anderen Fall wahrscheinlich unter Formaldehydabspaltung Äthylidenperoxyd.

Von Interesse für die Frage der Sauerstoffanlagerung sind hier noch die sogenannten „Perozonide" und „Überperozonide", die nach Harries[1]), z. B. aus Ölsäure, durch weitere Anlagerung von Sauerstoff entstehen sollen. Dieser Sauerstoff soll labil gebunden sein. Eine Nachprüfung der Befunde war uns noch nicht möglich.

Versuchsteil.

Monomeres Butylenozonid.

Sekundärer Butylalkohol. Methyläthylketon wurde etwa in der von Harries[2]) angegebenen Weise mit Natrium in Gegenwart von Äther hydriert.

---

[1]) Harries u. Franck, B. 42, 446 (1909); A. 374, 256 (1910).

[2]) A. 388, 180 (1912).

2,3-Butylen. Zur Wasserabspaltung ließen wir jeweils etwa 35 g sekundären Butylalkohol aus einem Tropftrichter in einen leicht erhitzten, geräumigen Kolben tropfen, der etwa 30 g P_2O_5 enthielt. Durch eine kleine Raschig-Kolonne strömte der Butylen-Dampf zunächst durch eine mit Eiswasser gekühlte Spirale, ein Chlorcalciumrohr, ein Rohr mit P_2O_5 und wurde dann schließlich in einem mit Kältemischung gekühlten Gefäß kondensiert. Nach Entfernung der Kältemischung ließen wir das Butylen durch ein P_2O_5-Rohr in das mit Äther–Kohlensäure gekühlte Ozonisierungsgefäß überdunsten, das über ein P_2O_5-Rohr mit der Außenluft in Verbindung stand. In dieses wurde auch das mit Bromwasser und Kalilauge gereinigte und sorgfältig getrocknete Chlormethyl als Lösungsmittel eindestilliert. Für 10 g Butylen sind etwa 50 g Chlormethyl nötig. Das reine 2,3-Butylen siedet bei + 1° [1]).

2,3-Butylenozonid (monomer). Die Ozonisation erfolgte mit 10-proc. Ozon, das mit 0,01 n-Natronlauge und konz. H_2SO_4 gereinigt, mit P_2O_5 getrocknet und auf – 80° vorgekühlt war. Strömungsgeschwindigkeit 200 bis 250 ccm O_2 pro Minute, so daß etwa 2,5 g Butylen pro Stunde ozonisiert werden. Der Endpunkt wird am plötzlichen Auftreten der blauen Farbe nicht verbrauchten, gelösten Ozons erkannt. Bei einiger Übung gelingt es, kurz vorher abzubrechen, was für die Reinheit des Ozonids günstig ist. Nach Abdunsten des Chlormethyls durch ein P_2O_5-Rohr wird der Rückstand aus einem etwa 50° warmen Bade i. V. von etwa 60 mm Hg wiederholt fraktioniert, wobei Feuchtigkeit peinlichst auszuschließen ist. Das bei 28—32° übergehende, rohe Ozonid wird in einer mit Äther–Kohlensäure gekühlten Vorlage aufgefangen. Siedepunkt bei 60 mm 27—28°, 65 mm 32°, 100 mm 35°; $d_4^{19,1°} = 1{,}0270$; n bei 19,3°: $H_\alpha = 1{,}38256$; $Na_D = 1{,}38438$; $H_\beta = 1{,}38863$; $H_\gamma = 1{,}39238$.

Oberflächenspannung, gemessen im Capillarimeter nach Cassel: 19,5°, 6,8 cm Wassersäule, Faktor 3,858 = 26,24 dyn/cm.

Aktiver Sauerstoff. 0,1399 g Substanz wurden in einem 500 ccm fassenden Schliffkolben eingewogen, mit 200 ccm Wasser, 2 g KJ und 30 ccm 30-proc. Schwefelsäure und einigen Tropfen $^n/_{100}$-Ferrosulfatlösung versetzt und unter öfterem Umschütteln 2 Stunden stehen gelassen. Dann wurde etwa $^1/_2$ Stunde schwach erwärmt und das ausgeschiedene Jod titriert. Verbrauch 18,8 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung, gef. 10,76 Proc. entsprechend 70 Proc. d. Th. Ber. 15,4 Proc. aktiver Sauerstoff.

Spaltung in Wasser *mit Ferrosulfat.* Acetaldehydbestimmung: 0,6719 g Butylenozonid wurden in einem Kölbchen mit etwas Wasser und einigen Tropfen einer Ferrosulfatlösung $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, mit Wasser in einen Erlenmeyer-

[1]) Eine genaue Beschreibung mit Abbildung der Apparatur sowie der Ozonisierungsapparatur befindet sich bei H. Sauthoff, Diss. Erlangen 1931, sowie Rieche, Alkylperoxyde .... S. 139.

Kolben übergespült und mit 75 ccm einer $^n/_{10}$-Kaliumbisulfitlösung $^1/_4$ Stunde gut verschlossen stehen gelassen. Dann wurde in überschüssige, eingestellte Jodlösung einlaufen gelassen und mit $^n/_{10}$-Thiosulfat zurücktitriert. Verbraucht waren 59,22 ccm Kaliumbisulfitlösung entsprechend 38,8 Proc. Acetaldehyd. Ber. 42,3 Proc.

Polymeres 2,3-Butylenozonid.

Der bei dem Abdestillieren des monomeren Butylenozonids erhaltene Rückstand wurde noch 2—3 Stunden mit Capillare i. V. unter Durchleiten eines gut getrockneten Luftstromes bei 40° behandelt. Die anfänglich zu beobachtende Gasentwicklung hörte dann auf, und das Produkt wurde ganz zähflüssig. Das Produkt ließ sich darum nur sehr schwer in andere Gefäße überführen. Mittels Vakuum konnte es aber in eine Pipette überführt und mittels Druck einer Kohlensäurebombe auch wieder herausgedrückt werden.

$$d_4^{19,5°} = 1{,}1544; \quad d_4^{18,2°} = 1{,}1553$$

n bei 19,2°: $H_\alpha = 1{,}44079$; $Na_D = 1{,}44321$; $H_\beta = 1{,}44814$; $H_\gamma = 1{,}45243$.

Oberflächenspannung im Capillarimeter nach Cassel: 8,9 cm Wassersäule, Faktor 3,858 = 34,34 dyn/cm.

Die große Anzahl von *Mol-Gew-Bestimmungen*, die in den verschiedensten Lösungsmitteln und Konzentrationen ausgeführt wurde, kann hier nicht aufgeführt werden[1]). Die Werte liegen je nach den Ozonisierungsbedingungen und der Aufarbeitung fast alle zwischen dem 4—8-fachen Mol.-Gew. des monomeren Ozonids.

Ölsäureozonid.

Die Darstellung *reinster Ölsäure* ist auf S. 228 beschrieben,

Schmelzp. 7°, $d_4^{19,6°} = 0{,}892$.

Ber. C 76,52 H 12,14 Gef. C 76,76 H 11,92.

n bei 19,6°: $H_\alpha = 1{,}45751$; $Na_D = 1{,}46011$; $H_\beta = 1{,}46637$; $H_\gamma = 1{,}47178$.

Für die genaue physikalische Untersuchung des Ölsäureozonids wurden jeweils nur kleine Mengen Ölsäure ziemlich rasch ozonisiert, um Zersetzungen zu vermeiden. Zum Beispiel wurden 5,7 g Ölsäure in 12 ccm reinstem, trocknem Essigester gelöst und diese Lösung etwa 3 Stunden unter Eiskühlung ozonisiert, bis eine Probe Brom-Eisessig nicht mehr entfärbte. Der Essigester wurde bei 18° i. V. abdestilliert und die letzten Reste

[1]) Vgl. Diss. Sauthoff, S. 26.

des Lösungsmittels durch etwa 5-stündiges Behandeln bei 30° i. Hochv. entfernt. Reines Ölsäureozonid ist ein farbloses Öl von sirupartiger Konsistenz, das leicht in Essigester, Eisessig, Äther, warmem Alkohol, schwerer in Dioxan löslich ist.

5,914, 6,878 mg Subst.: 14,160, 16,500 mg CO_2, 5,333, 6,130 mg H_2O.

$C_{18}H_{34}O_5$	Ber.	C 65,40	H 10,30
	Gef.	„ 65,32, 65,45	„ 10,09, 9,97.

$$d_4^{19,6°} = 1{,}0177$$

n bei 19,6°: $H_\alpha = 1{,}46547$; $Na_D = 1{,}46767$; $H_\beta = 1{,}47369$; $H_\gamma = 1{,}47869$.

Mol.-Gew.-Bestimmung (an Produkten verschiedener Ozonisierungsansätze).

In Eisessig (kryoskopisch).

10,73 g Eisessig, 0,0798 g Subst., $\Delta t = 0{,}161°$.

Mol.-Gew. ber. 318, gef. 180.

In Äther (ebullioskopisch nach Rieche).

2,856 g Äther 1. 0,0257 g Subst., $\Delta t = 0{,}059°$.
2. 0,0246 g Subst., $\Delta t = 0{,}065°$.

Mol.-Gew. Gef. 1. 322 2. 280.

Kryoskopisch in Dioxan wurden aus einem anderen Produkt Mol.-Gewichte zwischen 654 und 726 gefunden.

Ebullioskopisch in Äther wurden in einem Falle Mol.-Gewichte von 657, 864 und sogar 1206 gefunden, in Alkohol 556, 594, 676,

Di-oxynonylperoxyd durch Spaltung von Ölsäureozonid mit Eisessig.

Das Ölsäureozonid wurde in der doppelten Gewichtsmenge Eisessig während $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 100 ccm Wasser durchgeschüttelt, das abgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen und mit Wasser und festem $NaHCO_3$ entsäuert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung wurde im Exsiccator eingedunstet und das zurückbleibende gelbliche Öl der fraktionierten Destillation i. V. unterworfen. Während der Destillation wurde die Temperatur des Ölbades auf 120° gesteigert. Bei der ersten Fraktion von 80—105° tritt manchmal so viel „*Nonylaldehydperoxyd*“ auf, daß sich der Kühler

verstopft. Durch Erwärmen des Kühlers läßt sich die Krystallmasse zum Schmelzen bringen, erstarrt aber sehr schnell wieder in der Vorlage. Die Fraktion von 80—105° enthält den Nonylaldehyd und das Peroxyd. Die nächste Fraktion über 120° enthält die *Pelargonsäure.* Wenn der Kolben nicht zu stark, d. h. nicht über 160°, erhitzt wird, kann der im Rückstand befindliche Azelainhalbaldehyd als hellgelbes Produkt erhalten werden, das sich nicht weiter reinigen läßt.

Der wäßrige $NaHCO_3$-Auszug enthält alle *Azelainsäure,* einen Teil des Azelainhalbaldehyds und „Azelainhalbaldehydperoxyd". Letzteres läßt sich aber auf diese Weise nur in sehr geringer Menge erhalten. Der Auszug wird mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und wiederholt ausgeäthert, der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat vorsichtig abgedunstet und der Rückstand in einem kleinen Scheidetrichter mit heißem Wasser extrahiert. Hierbei geht die Azelainsäure in Lösung, während der Halbaldehyd als unlösliches Öl zurückbleibt.

Das isolierte „*Nonylaldehydperoxyd*" schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 72°.

3,794, 4,742 mg Subst.: 9,460, 11,727 mg CO_2, 4,224, 5,050 mg H_2O.

$C_{18}H_{36}O_4$	Ber.	C 67,87	H 12,03
	Gef.	„ 68,02, 67,46	„ 12,43, 11,90.

Das aus Nonylaldehyd und H_2O_2 in Eisessiglösung erhältliche Di-oxynonylperoxyd[1]), Schmelzp. 74°, ist mit obigem identisch.

Mol.-Gew.-Bestimmung (ebullioskopisch).

1. 2,856 g Äther, 0,0257 g Subst., $\Delta t = 0{,}059°$.
2. 2,856 g Äther, 0,0246 g Subst., $\Delta t = 0{,}065°$.

Mol.-Gew. Ber. 318,4 Gef. 1. 322 2. 280.

In Eisessig (kryoskopisch) wird nur etwa das halbe Mol.-Gew. erhalten, wahrscheinlich infolge Zerfalls des Peroxyds in H_2O_2 und Aldehyd und teilweiser Zersetzung.

[1]) Rieche, a. a. O.

„Azelainhalbaldehydperoxyd" (Di-oxydinonylperoxyddicarbonsäure) durch Spaltung von Ölsäureozonid.

10 g Ölsäure wurden in 45 g Eisessig bei Zimmertemperatur ozonisiert und danach, mit 30 ccm Wasser versetzt, während $^1/_2$ Stunde auf schwach siedendem Wasserbade unter Rückfluß gespalten. Nach 3-tägigem Stehen im Eisschrank war das ursprünglich oben schwimmende Öl zu einer butterartigen, weißen Krystallmasse erstarrt; in der unteren wäßrigen Lösung hatten sich weiße Krystalle abgeschieden, die abfiltriert wurden. Die butterartige Krystallmasse wurde mit Äther angerührt und ebenfalls filtriert. Die vereinigten Rückstände, d. h. die weißen Krystalle der wäßrigen Lösung und der auf dem Filter verbleibende Rückstand der mit Äther angerührten Krystallmasse, wurden aus heißem Aceton möglichst schnell und unter Kühlung mit Kältemischung umkrystallisiert und ergaben 0,35 g annähernd reines Azelainhalbaldehydperoxyd vom Schmelzp. 96°. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heißem Aceton war der Schmelzp. 98° und konnte durch weiteres Umkrystallisieren nicht mehr in die Höhe getrieben werden.

Das Peroxyd darf nicht lange in der Wärme behandelt werden und ist auch vor Feuchtigkeit zu schützen, was beim Umkrystallisieren in Kältemischung besonders beachtet werden muß.

5,310, 4,042 mg Subst.: 11,157, 8,520 mg CO_2, 4,406, 3,435 mg H_2O.

$C_{18}H_{34}O_8$	Ber.	C 57,10	H 9,06
	Gef.	„ 57,32, 57,50	„ 9,28, 9,51.

Mol.-Gew.-Bestimmungen.

1. In Dioxan (kryoskopisch):

14,695 g Dioxan, 0,0665 g Subst., $\Delta t = 0{,}063°$.

Mol.-Gew. Ber. 378,3 Gef. 355.

2. In Aceton (ebullioskopisch nach Rieche):

3,168 g Aceton, 0,0482 g Subst., $\Delta t = 0{,}077°$.

Mol.-Gew. Gef. 335.

Bei längerem Sieden stieg der Siedepunkt allmählich, da langsam Spaltung in niedrigermolekulare Zerfallsprodukte stattfindet.

In Eisessig wurde nur etwa das halbe Mol.-Gew. gefunden.

Es war also Spaltung eingetreten.

Elaidinsäureozonid.

(Versuche von H. Pfeiffer).

Reine Elaidinsäure. Die Umlagerung von 100 g reiner Ölsäure (Merck) wurde, wie von Farnsteiner[1]) beschrieben, in einem zunächst evakuierten Rundkolben von 500 ccm Inhalt unter Kühlung mit Wasser durch Zusatz von zuerst 200 ccm NO, dann 100 ccm Sauerstoff durchgeführt. Das NO_2 wurde rasch absorbiert. Nach 1 Minute wurde wieder evakuiert und so oft NO + O_2 einströmen gelassen, bis 2 Liter NO und 1 Liter O_2 verbraucht waren. Das grasgrün gefärbte Öl erstarrt beim Stehen im Eisschrank zu einer gelblichen Masse.

Das Rohprodukt wird in 270 ccm Aceton bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen und die Elaidinsäure durch Abkühlen auf – 16° unter stetem Rühren zur Abscheidung gebracht. Der Säurebrei wird durch ein auf – 16° gekühltes Schott-Filter abfiltriert. Nach sehr scharfem Absaugen wird die hellgelb gefärbte Elaidinsäure wieder in 110 ccm Aceton von gewöhnlicher Temperatur gelöst und bei – 10° zur Krystallisation gebracht. Die Abtrennung erfolgt auf dem auf – 10° gekühlten Filter. Die Säure wird abermals in 60 ccm Aceton aufgenommen, bei – 5° abgeschieden und mit Aceton von – 10° ausgewaschen. Dann wird noch 2-mal aus Äther umkrystallisiert.

Die so gereinigte Elaidinsäure beginnt bei 43° zu sintern und ist bei 45° geschmolzen. Durch Destillation i. Hochv. läßt sich keine weitere Erhöhung des Schmelzpunktes erreichen.

Ber.	C 76,52	H 12,10
Gef.	„ 76,84, 76,76	„ 11,54, 11,54.

Jodzahl = 1,002 und 1,007.

Das zur 2. Analyse verwendete Präparat war noch i. Hochv. destilliert.

Das destillierte Produkt, nochmals aus Äther umkrystallisiert, ergibt unveränderte Werte.

2 g reine Elaidinsäure vom Schmelzp. 43—45° wurden in 100 ccm mehrmals über Chlorcalcium und Pottasche destilliertem Essigester bei 0° ozonisiert. Die Ozonisation war nach $5^1/_2$—6 Stunden beendet, erkennbar an einer Jodausscheidung aus einer vorgelegten KJ-Lösung. Brom–Eisessig wurde von einer Probe nicht mehr entfärbt. Um bei der Probenahme Feuchtigkeitszutritt zu vermeiden, wurden für die Prüfung mit Brom–Eisessig die Flüssigkeitsproben mittels des Gasstromes durch eine in die Kappe des Ozonisationsgefäßes eingeschliffene Röhre, die während der Ozonisation durch einen Hahn abgeschlossen werden kann, herausgedrückt. Bei größerer Elaidinsäurekonzentration (4 g) und höherer Stromgeschwindigkeit schied sich nach 1 Stunde Ozonisationsdauer eine

[1]) C. 1899, I, 545.

kleine Menge feiner, glitzernder Krystalle ab. Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um Dioxystearinsäure.

Der Essigester wurde mit Capillare bei 30° abgedunstet; die letzten Spuren Lösungsmittel konnten durch 7—10-stündige Behandlung des Rückstandes mit Capillare i. Hochv. bei 30° entfernt werden.

Das Elaidinsäureozonid ist bei 30° ein sehr dickflüssiges, klares Öl. Bei 20° ist es noch bedeutend zähflüssiger und erscheint etwas getrübt durch geringe Krystallausscheidung. Die Krystalle konnten mit Mühe durch Zentrifugieren abgeschieden werden. Das Ozonid löst sich wie das Ölsäureozonid leicht in Essigester, Eisessig, Aceton, Äther, warmem Alkohol, schwerer in Dioxan.

$$d_4^{30,2} = 1{,}0141, \quad d_4^{20} = 1{,}0224 \quad n\,Na_D\ 1{,}46747.$$

5,195, 6,254 mg Subst.: 12,114, 14,806 mg CO_2, 4,645, 5,778 mg H_2O.

$C_{18}H_{34}O_5$	Ber.	C 65,40	H 10,30
	Gef.	„ 65,10, 64,59	„ 10,01, 10,34.

Die *Mol.-Gew.-Bestimmungen* ergaben sehr schwankende Werte.

Kryoskopisch in Dioxan ($K = 4700$) wurde gefunden bei verschiedenen Produkten: 532, 242, 389, 456, 489, 450, 683.

Ebullioskopisch in Äther bei einem Produkt: Gef. 566, 449.
Dasselbe in Alkohol: Gef. 394. Ber. 330,2.

Aktiver Sauerstoff. 0,2240 g Substanz wurden in etwas Alkohol gelöst und zu einer 45° warmen Lösung von 2 g Jodkali und 30 ccm 30-proc. Schwefelsäure in 200 ccm Wasser gegeben. Nach $1^1/_2$ Stunden Stehen im gut verschlossenen Schliffkolben unter öfterem Umschwenken wurden 9,44 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung verbraucht entsprechend 7,6 mg = 3,39 Proc. aktiver Sauerstoff. Ber. 4,63 Proc., gef. also 70 Proc. d. Th.

Auch das Elaidinsäureozonid liefert bei der Spaltung mit Eisessig ein Gas.

1. 4,3 g Ozonid mit 10 g Eisessig in 30 Minuten bei 100° zersetzt ergaben 53,6 ccm Gas bei 20°, 735 mm, das 21,3 Proc. CO und 68,5 Proc. H_2 enthielt.

2. 2,5 g eines Ozonids anderer Darstellung ergaben unter Bedingungen wie 1. 20,5 ccm Gas, das 28,9 Proc. CO, 56,9 Proc. H_2 und 8,3 Proc. CH_4 enthielt.

Die Aufarbeitung der im Eisessig enthaltenen Spaltprodukte wurde, wie bereits bei der Gewinnung von Di-oxynonylperoxyd aus Ölsäureozonid beschrieben, durchgeführt. Dabei wurden isoliert: Nonylaldehyd, Pelargonsäure, Azelainhalbaldehyd und Azelainsäure.

Synthese von monomerem Butylenozonid.

In etwa 200 ccm einer trockenen, ätherischen Lösung von Hydroperoxyd, die durch mehrmaliges Ausschütteln von Per-

hydrol pro analysi mit reinstem peroxydfreien Äther und Trocknen über Natriumsulfat gewonnen wurde, fügt man unter Eiskühlung 2 Mol reinen Acetaldehyd und läßt die Mischung über wenig Natriumsulfat 2 Tage verschlossen im Eisschrank stehen. Danach wird filtriert und die Lösung unter Kühlung mit Eis und unter Schütteln mit etwa 20 bis 30 g P_2O_5 versetzt. Der Kolben bleibt dann mit einem P_2O_5-Rohr verschlossen unter öfterem Umschütteln 15 Stunden im Eisschrank stehen. Nach dem Abgießen der Lösung vom P_2O_5 dunstet man den Äther aus einem Schliffkolben mit Capillare, durch die ein mit P_2O_5 getrockneter Luftstrom geht, i. V. bei 20° ab. Nach dem Entfernen der Hauptmenge des Äthers wird eine Glasspirale, die unten zu einem Kölbchen erweitert ist und als Auffanggefäß dient, vorgelegt und diese mit Eis-Kochsalz gekühlt. Mit den letzten Anteilen Äther geht dann monomeres Butylenozonid über. Schließlich evakuiert man den Rückstand nach 30 Minuten bei 60° im Wasserbad. Auf diese Weise wird sämtliches monomeres Ozonid, das im dimeren Produkt gelöst ist, übergetrieben. Gleichzeitig destilliert auch Monoperparaldehyd über, der durch Spaltung des hinterbleibenden dimeren Butylenozonids entsteht. Die Abtrennung des Äthers erfolgt nun durch Abdampfen des Kondensats aus einem Kölbchen mit längerer Kolonne, die mit Glasringen gefüllt ist, bei 50° (Bad) und Atmosphärendruck. Der Zutritt von Feuchtigkeit wird durch P_2O_5 verhindert. Die Anwesenheit des verhältnismäßig schwer flüchtigen Monoperparaldehyds ist insofern günstig, als dieser das monomere Butylenozonid in Lösung hält und so dessen Flüchtigkeit mit den Ätherdämpfen auf ein Mindestmaß herabsetzt. Das nach dem Abdunsten des Äthers als Rückstand hinterbleibende Öl wird nun der fraktionierten Destillation i. V. unterworfen. Bei 45—50° (Bad) kann man in einer mit Äther-Kohlensäure gekühlten Spirale eine zwischen 26 und 30°/60 mm übergehende Fraktion auffangen, die nach weiterer 2-maliger Fraktionierung ein konstant bei 27°/55 mm siedendes Produkt liefert. Das dünnflüssige Öl besitzt alle chemischen und physikalischen Eigenschaften des aus Butylen und Ozon dargestellten monomeren Ozonids.

I. 6,818 mg Subst.: 11,400 mg CO_2, 4,785 mg H_2O.
II. 3,875 mg Subst.: 6,452 mg CO_2, 2,825 mg H_2O.

$C_4H_8O_3$	Ber.	C 46,12	H 7,75
	Gef.	„ 45,66, 45,40	„ 7,80, 8,15.

Mol.-Gew. (kryoskopisch in Benzol, $K = 5100$).

I. a) 0,0757 mg Subst. in 14,11 g Benzol.

$\Delta t = 0{,}222°$; Mol.-Gew. ber. 104, gef. 123.

b) 0,0318 g Subst. in 14,11 g Benzol.

$\Delta t = 0{,}094°$; Mol.-Gew. gef. 122.

II. a) 0,0966 g Subst. in 14,11 g Benzol.

$\Delta t = 0{,}292°$; Mol.-Gew. gef. 119.

b) 0,0280 g Subst.

$\Delta t = 0{,}081°$; Mol.-Gew. gef. 125.

Aktiver Sauerstoff. 40,9 mg Substanz wurden, in Äther gelöst, unter Umschütteln in 45° warme JH-Lösung gegeben. Nach 12-stündigem Stehen verbrauchte das ausgeschiedene Jod 2,91 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat, entsprechend 2,3 mg O = 37 Proc. d. Th. (Aus Butylen und Ozon gewonnenes Ozonid lieferte 38 Proc. d. Th.).

Synthese von dimerem Butylenozonid.

Die Darstellung erfolgt aus H_2O_2 und Acetaldehyd, genau wie oben für die Synthese des Monomeren beschrieben wurde. Nach dem Abdunsten des Äthers i. V. bei 20° wird der das dimere Ozonid enthaltende Rückstand nach 2 Stunden mit Capillare bei 20°/15 mm i. V. gehalten. Das dimere Ozonid ist ziemlich unbeständig und geht, wie bereits früher beschrieben, beim Erhitzen in Monoperparaldehyd, dimeres und polymeres Äthylidenperoxyd über.

Das dünnflüssige Öl ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und sehr schwer löslich in Petroläther.

Die folgende Tabelle enthält chemische und physikalische Daten für Produkte aus mehreren Darstellungen. Da keine Reinigungsmöglichkeit für die als Rückstände anfallenden Öle besteht, wurden die einander entsprechenden Werte nicht immer übereinstimmend erhalten.

Präp. Nr.	Analyse ber. C 46,1 H 7,75	Mol.-Gew. ber. 208	Akt. O ber. 15,4 Proc.	Dichte 19,6°	n_D
1	C 45,4 H 7,99	206	10,5	1,118	1,4296
2	C 45,76 H 7,94	—	—	1,101	1,4223
3	—	—	11,35	1,085	1,4221
4	C 45,38 H 7,88	173 2. Einw. 220	—	1,101	1,4251
5	—	187 2. Einw. 230	—	1,124	1,4291

Bestimmung des Parachors (an Präparat 5).

Die Oberflächenspannung wurde im Capillarimeter bei 19,6° gemessen: Faktor $F = 3{,}860$, Steighöhe $h = 7{,}98$ cm.

Oberflächenspannung $= h \cdot F = 30{,}80$ dyn/cm.

Parachor gef. = 436, ber. ohne Ringkonstante 445,2. Die resultierende Exaltation − 9,2 deutet auf einen 10-Ring.

Einwirkung von Alkali: 107,5 mg Substanz wurden mit 28,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH auf siedendem Wasserbad erwärmt und die Lösung noch 15 Minuten auf freier Flamme gekocht. Zurücktitrieren mit 8,60 ccm $^n/_{10}$-HCl (Thymolphtalein als Indicator) entsprechend 51 mg Essigsäure = 82 Proc. d. Th.

Hydrolyse mit verdünnter H_2SO_4: 111,5 mg Substanz wurden in 15 ccm 2 n-H_2SO_4 erwärmt. Das Öl löste sich bereits nach wenigen Minuten beim Schütteln auf. Die Lösung wurde dann noch 30 Minuten am Rückflußkühler über freier Flamme gekocht. Nach dem Abkühlen gab man die Reaktionsmischung in HJ-Lösung. Das ausgeschiedene Jod verbrauchte 18,24 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat entsprechend 31,0 mg H_2O_2, ber. 36,5 mg, gef. 85 Proc.

Spaltung mit Ferrosulfat: 0,1800 g Substanz wurden unter Schütteln in wäßriger Ferrosulfatlösung gelöst. Dann wurde mit H_3PO_4 die gebildete Essigsäure abdestilliert und mit $^n/_{10}$-NaOH titriert. Verbraucht 17,08 ccm $^n/_{10}$-NaOH entsprechend 102,5 mg Essigsäure, ber. 103,9 mg; gef. also 99 Proc. d. Th.

[Mitteilungen aus dem Organ.-chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

Über Kern-acylierungen nach Friedel-Crafts. II;

von *Walther Borsche* und *Jacob Barthenheier.*

(Eingelaufen am 21. August 1942.)

Nach einer vor kurzem veröffentlichten Mitteilung von W. Borsche und H. Groth werden Benzoderivate heterocyclischer Ringsysteme, deren Benzolkerne nach Friedel-Crafts nicht acylierbar sind, der Acylierung zugänglich, wenn man in ihnen Wasserstoff am Benzolkern durch Methoxyl ersetzt[1]). Wir haben diese Beobachtung etwas weiter ausgebaut und unter anderem untersucht, *ob die Einführung von Alkoxyl auch einfachere Benzolderivate acylierbar macht, in denen die Gegenwart bestimmter Substituenten am Kern die Acylierung nach Friedel-Crafts verhindert.* Alle in diesem Sinne wirksamen Substituenten sind ungesättigte Gruppen, die wichtigsten unter ihnen $\cdot NO_2$, $\cdot CO \cdot R$ und $\cdot CN$[2]). Als Ausgangsmaterialien kamen also für uns in erster Linie in Frage die Nitro-anisole und die Methoxy-derivate von Benzaldehyd, Acetophenon, Benzoesäure und Benzonitril.

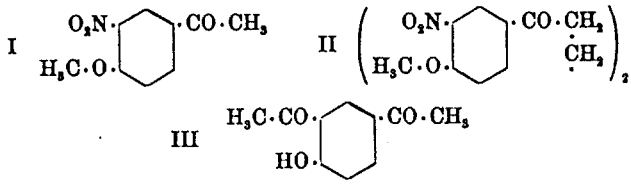
Bei der Durchsicht des Schrifttums fanden wir, daß schon Stockhausen und Gattermann auf Grund einer Überlegung ähnlich der unsrigen das Verhalten von *o-Nitro-anisol* (und o-Nitro-phenetol) bei der Acetylierung nach Friedel-Crafts geprüft haben[3]). Dabei bekamen sie neben etwas

[1]) A. 549, 238 (1941).

[2]) Nitrobenzol kann deshalb bei Synthesen nach Friedel-Crafts im Gegensatz zu dem leicht acylierbaren Chlorbenzol unbedenklich als „indifferentes Lösungsmittel" verwandt werden. Ähnlich führt die Acylierung der Benzolkohlenwasserstoffe nach Friedel-Crafts anders wie die Alkylierung nur zu Mono-substitutionsprodukten, weil das erste Acyl am Kern den Eintritt weiterer Säurereste unterbindet.

[3]) B. 25, 3521 (1892).

3-Nitro-4-oxy-acetophenon eine kleine Menge (10 Proc. d. Th.) *3-Nitro-4-methoxy-acetophenon* (I), dessen Konstitution sie durch Abbau zu 3-Nitro-anissäure bewiesen.



Behaghel und Ratz haben später durch eine kleine Abänderung der Versuchsbedingungen (sie verwandten als Reaktionsmedium nicht siedenden Schwefelkohlenstoff, sondern eisgekühltes Nitrobenzol) die Ausbeute an Nitro-methoxy-acetophenon auf 35 Proc. d. Th. steigern können[1]). Wir haben uns deshalb bei der *präparativen Darstellung von 3-Nitro-4-methoxy-acetophenon und von 1-Phenacetyl-3-nitro-4-methoxy-benzol*, das sie ebenfalls schon beschrieben haben, ihres Verfahrens bedient und es auch benutzt, um aus o-Nitro-anisol und Adipinsäurechlorid *1,6-Di-(3-nitro-4-methoxy-phenyl)-1,6-dioxo-hexan* (II) zu gewinnen. Dagegen arbeiteten wir bei unseren übrigen Acylierungsversuchen aus verschiedenen Gründen wieder mit Schwefelkohlenstoff.

Die Ansätze zur *Acetylierung von m- und p-Nitro-anisol* hatten ein unerwartetes Ergebnis. Sie lieferten nämlich an Stelle der erhofften Ketone die *Essigsäure-ester von 3-Nitro-phenol* und *4-Nitro-phenol* in recht guter Ausbeute (etwa 80 Proc. bzw. 70 Proc. d. Th.). Diese Ester sind also aus den Methyläthern wohl nicht über die freien Phenole hinweg entstanden, — woher sollten letztere auch kommen, da im Reaktionsgemisch weder Wasser noch Chlorwasserstoff vorhanden ist? — sondern durch unmittelbaren Austausch von Methyl gegen Acetyl über ein unbeständiges Anlagerungsprodukt hinweg:

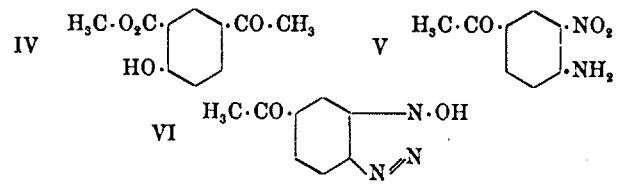
[1]) B. 72, 1257 (1939).

dessen Bildung durch die o-Stellung von $\cdot NO_2$ und $\cdot OCH_3$ verhindert oder wenigstens erschwert wird.

2-Methoxy-benzaldehyd hat sich bisher mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid nicht acetylieren lassen. Er wird dadurch in ein farbloses, sprödes, in Alkohol kaum lösliches Harz verwandelt, das wir nicht weiter untersucht haben.

Aus *2-Methoxy-acetophenon* entstand beim Acetylieren in siedendem Schwefelkohlenstoff *2,4-Diacetyl-phenol* (III), während wir 4-Methoxy-acetophenon unter den gleichen Bedingungen unverändert zurück gewannen.

Aus *2-Methoxy-benzoesäure-methylester* erhielten wir neben etwas unverändertem Ausgangsmaterial ein Monomethylderivat der 5-Acetyl-2-oxy-benzoesäure. Es gab mit Ferrichlorid eine kräftige Farbenreaktion und ist deshalb und wegen der Lage seines Schmelzpunktes[1]) als *5-Acetyl-2-oxy-benzoesäure-methylester* (IV) zu formulieren.

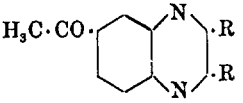


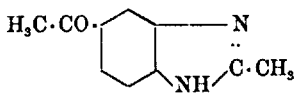
2-Methoxy-benzonitril endlich reagierte nur in geringem Ausmaß unter Bildung von *5-Acetyl-2-methoxy-benzonitril.*

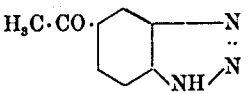
Unter den Verbindungstypen, mit denen uns diese Versuche bekannt gemacht hatten, interessierten uns vor allem die Acylderivate des 2-Nitroanisols. Denn es war zu erwarten, daß sich das Methoxyl in ihnen leicht gegen Aminoreste austauschen lassen würde. Wir haben diese Voraussage zunächst an dem besonders bequem zugänglichen 3-Nitro-4-methoxy-acetophenon geprüft und sie dabei wenigstens teilweise bestätigt gefunden. Es liefert mit alkoholischem Ammoniak bei 100° *3-Nitro-4-aminoacetophenon* (V), mit Methylamin *3-Nitro-4-methylamino-acetophenon*, mit Hydrazin neben *Nitro-methoxy-acetophenon-hydrazon* über einige Zwischenstufen hin-

[1]) 62°, während *5-Acetyl-2-methoxy-benzoesäure* nach H. von Kranichfeldt [B. 47, 156 (1914)] bei 152° schmilzt.

weg *6-Acetyl-benzazimidol* (VI), reagiert aber weder mit Anilin noch mit Diäthylamin, noch mit Piperidin. 3-Nitro-4-amino-acetophenon kann ebenso wie sein N-Methylderivat katalytisch leicht zum zugehörigen Diamin, *3,4-Diamino-acetophenon*, reduziert werden. Von letzterem aus sind wir auf den üblichen Wegen zu einigen *6-Acetyl-chinoxalinen* (VII) gelangt, ferner zum *2-Methyl-5-acetyl-benzimidazol* (VIII) und zum *5-Acetyl-azimido-benzol* (IX).

VII 

VIII 

IX 

und damit zu Stoffen, die nach unseren (bisher nicht veröffentlichten) Erfahrungen aus den Stammverbindungen durch Acetylierung nach Friedel-Crafts nicht gewonnen werden können.

1-Phenacetyl-3-nitro-4-methoxy-benzol den gleichen Umwandlungen zu unterwerfen, ist uns aus äußeren Gründen noch nicht möglich gewesen. Wir haben es bisher nur zu *3-Nitro-4-methoxy-benzil* (X)

X $O_2N \cdot C_6H_3(\cdot OCH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$

oxydiert und dieses mit o-Phenylendiamin zu *2-Phenyl-3-(3-nitro-4-methoxyphenyl)-chinoxalin* umgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

I. Acylierungen.

0,02 Mole des Phenoläthers wurden in 25 ccm CS_2 gelöst, 0,04 Mole Acetylchlorid, dann bei Zimmertemperatur anteilsweise 0,04 Mole gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugefügt und das Ganze $^1/_2$ Tag auf dem Wasserbad in schwachem Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde die Lösung von dem abgeschiedenen Harz abgegossen und der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Rückstand und Harz wurden wie üblich mit Eis und verdünnter Salzsäure zerlegt, mit Äther

aufgenommen und Phenole und Phenoläther durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge getrennt.

1. *2,4-Diacetyl-phenol* (III).

3 g *2-Methoxy-acetophenon*[1]) lieferten 3,1 g des Diketons, die sich beim Ansäuern des alkalischen Auszuges aus dem in Äther gelösten Reaktionsprodukt in farblosen Nädelchen abschieden. Sie schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Hexan bei 95° und gaben mit Ferrichlorid eine tiefrote Färbung.

13,9 mg Subst.: 34,4 mg CO_2, 7,0 mg H_2O.

$C_{10}H_{10}O_3$ Ber. C 67,42 H 5,62 Gef. C 67,50 H 5,63.

Der Stoff ist bereits von G. Wittig und W. Schulze beschrieben, die ihn durch Umlagerung von 4-Acetyl-phenol-essigester („Ausbeute sehr schlecht") oder 2-Acetyl-phenol-essigester (Ausbeute 1,4 g aus 3 g) mit Aluminiumchlorid gewonnen hatten[2]).

Bis-2,4-dinitrophenyl-hydrazon: Hellrote Prismen, die sich um 320° zersetzen (aus Nitrobenzol).

$C_{22}H_{18}O_9N_8$ Ber. N 20,82 Gef. N 20,69.

4-Methoxy-acetophenon wurde bei einem Acetylierungsversuch unter denselben Bedingungen unverändert zurückgewonnen. Sein *2,4-Dinitrophenyl-hydrazon* krystallisiert aus Eisessig in leuchtend roten Prismen vom Schmelzp. 233—234°.

$C_{15}H_{14}O_5N_4$ Ber. N 16,97 Gef. N 16,90.

2. *5-Acetyl-2-oxy-benzoesäure-methylester* (IV).

3,3 g des *Methoxy-benzoesäure-esters* ergaben neben 1 g Ausgangsmaterial (Siedep. 246°) 2,3 g des Phenol-ketons IV. Es krystallisiert aus Methanol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 62°. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisen-III-chlorid tiefrot gefärbt.

12,2 mg Subst.: 27,6 mg CO_2, 5,8 mg H_2O.

$C_{10}H_{10}O_4$ Ber. C 61,86 H 5,15 Gef. C 61,70 H 5,32.

---

[1]) Dargestellt nach W. Borsche u. Mechtild Wagner-Roemmich [A. 546, 276 (1941)] aus 2-Methoxy-benzonitril. Für sein *2,4-Dinitrophenyl-hydrazon* wurde dort als Schmelzp. 160° angegeben. Unser Präparat davon bildete orangefarbene Platten von rhombischem Umriß und schmolz bei 196—198°.

12,8 mg Subst.: 1,87 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{15}H_{14}O_5N_4$ Ber. N 16,97 Gef. N 16,89.

[2]) J. pr. [2] 130, 81 (1931).

2,4-Dinitrophenyl-hydrazon: Hellrote Prismen vom Schmelzp. 237 bis 238° (aus Nitrobenzol).

$C_{16}H_{14}O_7N_4$ Ber. N 14,97 Gef. N 15,02.

3. *5-Acetyl-2-methoxy-benzonitril*[1]).

Der Versuch wurde mit 8,1 g *2-Methoxy-benzonitril* angesetzt. Reaktionsdauer 8 Stdn. Danach wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der Rückstand mit Eis und Salzsäure zerlegt und Dampf durchgeblasen. Der damit nicht flüchtige Anteil wurde mit Äther aufgenommen, mit Natronlauge gewaschen, getrocknet und entäthert. Dabei hinterblieben 2,5 g *5-Acetyl-2-methoxy-benzonitril*. Es bildete nach dem Umlösen aus verdünntem Methanol farblose Prismen vom Schmelzp. 155°.

27,4 mg Subst.: 1,95 ccm N (22°, 752 mm). — 34,1 mg Subst. verbrauchten 11,75 ccm 0,1 n-$S_2O_3Na_2$-Lösung.

$C_{10}H_9ON$ Ber. N 8,00 OCH_3 17,71 Gef. N 8,15 OCH_3 17,82.

2,4-Dinitrophenyl-hydrazon: Orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 283° (aus Essigester).

$C_{16}H_{13}O_5N_5$ Ber. N 19,72 Gef. N 19,87.

Das Wasserdampfdestillat wurde ebenfalls ausgeäthert und wie üblich weiter behandelt. Der Auszug hinterließ danach 4,6 g 2-Methoxybenzonitril vom Siedep. 251°. Es war durch eine geringe Menge eines noch nicht näher untersuchten Ketons verunreinigt, dessen 2,4-Dinitrophenyl-hydrazon (0,01 g aus 1 g des Destillats) in leuchtend roten, bei 228° schmelzenden Nadeln (N-Gehalt 17,43 Proc.) krystallisierte.

Bei einem Acetylierungsversuch in Nitrobenzol bei Raumtemperatur war die Ausbeute an Acetyl-methoxy-benzonitril erheblich schlechter.

4. Acylierungsversuche mit den Nitro-anisolen.

a) *Mit 2-Nitro-anisol.*

Bei der Darstellung von *3-Nitro-4-methoxy-acetophenon* und von *1-Phenacetyl-3-nitro-4-methoxy-benzol* verfuhren wir nach den Vorschriften von Behaghel und Ratz[2]). Ausbeute in beiden Fällen etwa 50 Proc. d. Th.; Schmelzpunkt des ersteren 99°, des letzteren 135—136°.

3-Nitro-4-methoxy-acetophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon: Orangerote Prismen (aus Eisessig), Schmelzp. 262°.

$C_{15}H_{13}O_7N_5$ Ber. N 18,67 Gef. N 18,45.

---

[1]) Nach einem Versuch von Fräulein Paula Grötsch.

[2]) B. 72, 1266, 1272 (1939).

1-Phenacetyl-3-nitro-4-methoxy-benzol-2,4-dinitrophenylhydrazon: Rote Nadeln (aus Eisessig), Schmelzp. 224—225°.

$C_{21}H_{17}O_7N_5$ Ber. N 15,52 Gef. N 15,31.

1,6-Di-(3-nitro-4-methoxy-phenyl)-1,6-dioxo-hexan (II).

Das Rohprodukt aus einem Ansatz mit 15 g Aluminiumchlorid, 9,15 g Adipinsäurechlorid und 20 g 2-Nitro-anisol in 115 ccm Nitrobenzol wurde nach dem Abblasen des Lösungsmittels wiederholt mit wenig Methanol erwärmt, der ungelöste Teil (3 g) abgesaugt und mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert. Er bildete danach schwach bräunlich gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 245—246° und erwies sich als das erwartete Diketon.

16,5 mg Subst.: 1,00 ccm N (24°, 751 mm).

$C_{20}H_{20}O_8N_2$ Ber. N 6,73 Gef. N 6,88.

Es vereinigte sich bei mehrstündigem Erwärmen in Methanol mit Dinitrophenyl-hydrazin zu einem *Bis-dinitrophenylhydrazon*, das aus siedendem Nitrobenzol beim Erkalten in orangeroten Prismen vom Zersetzungsp. 300° herauskam.

$C_{32}H_{28}O_{14}N_{10}$ Ber. N 18,04 Gef. N 17,93.

b) *Mit 3-Nitro-anisol.*

Der Stoff, den wir beim Acetylieren von 3-Nitro-anisol in Schwefelkohlenstoff bekamen, war frei von alkalilöslichen Beimengungen und reagierte nicht mit Dinitrophenyl-hydrazin. Er wurde i. Hochv. destilliert und schied sich danach aus Hexan in farblosen Spießen vom Schmelzp. 50 bis 51° ab; war also *3-Acetoxy-nitrobenzol*, für das Waljaschko den Schmelzp. 55—56° angibt[1]). Ausbeute daran etwa 80 Proc. d. Th.

17,1 mg Subst.: 1,17 ccm N (21°, 749 mm).

$C_8H_7O_4N$ Ber. N 7,73 Gef. N 7,83.

c) *Mit 4-Nitro-anisol.*

Auch in diesem Falle bildete sich unter obigen Bedingungen ausschließlich das alkali-unlösliche *O-Acetyl-derivat des Nitrophenols*. Es schmolz nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol bei 79—80° und ist bereits verschiedentlich beschrieben[2]). Ausbeute etwa 70 Proc. d. Th.

27,7 mg Subst.: 1,90 ccm N (20°, 762 mm).

$C_8H_7O_4N$ Ber. N 7,73 Gef. N 8,01.

---

[1]) C. 1910, II, 1752.

[2]) Zuerst von Noelting, Grandmongin u. Michel, B. 25, 2336 (1892).

II. Abkömmlinge des 3-Nitro-4-methoxy-acetophenons.

1. *3-Nitro-4-amino-acetophenon und seine Umwandlungen.*

3-Nitro-4-amino-acetophenon (V) entsteht in fast quantitativer Ausbeute, wenn man 3-Nitro-4-methoxy-acetophenon mit der 5-fachen Menge von bei Raumtemperatur gesättigtem alkoholischen Ammoniak $^1/_2$ Tag im Rohr auf 100° erhitzt. Es setzt sich aus dem Rohrinhalt nach dem Einengen in derben gelben Krystallen ab und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 153—154°.

18,8 mg Subst.: 2,52 ccm N (21°, 750 mm).

$C_8H_8O_3N_2$ Ber. N 15,56 Gef. N 15,32.

3,4-Diamino-acetophenon: 3,6 g des vorigen werden in 72 ccm Methanol gelöst und mit Palladium-Tierkohle (aus 0,2 g Pd-Chlorür) als Wasserstoffüberträger reduziert. Die Reduktion soll möglichst schnell vor sich gehen, da sich sonst viel dunkles Harz bildet. Bei gut verlaufener Operation hinterläßt das Filtrat vom Katalysator beim Eindunsten farblose Kryställchen. Sie schmelzen nach dem Umlösen aus Benzol bei 132—133°.

8,1 mg Subst.: 19,0 mg CO_2, 4,8 mg H_2O. — 7,2 mg Subst.: 1,20 ccm N (25°, 744 mm).

$C_8H_{10}ON_2$	Ber.	C 63,97	H 6,71	N 18,66
	Gef.	„ 63,97	„ 6,63	„ 18,69.

3,4-Diamino-acetophenon vereinigt sich beim Erwärmen in Methanol sehr glatt

mit Diacetyl zu *2,3-Dimethyl-6-aceto-chinoxalin* (VII), das aus Methanol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 117—119° herauskommt;

12,6 mg Subst.: 1,55 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{12}H_{12}ON_2$ Ber. N 14,00 Gef. N 14,14.

mit Benzil zu *2,3-Diphenyl-6-aceto-chinoxalin* (VII), kleinen gelblichen, bei 171—172° schmelzenden Prismen (aus Methanol).

27,0 mg Subst.: 1,92 ccm N (14°, 760 mm).

$C_{22}H_{16}ON_2$ Ber. N 8,64 Gef. N 8,46.

mit Phenanthrenchinon zu *1,2;3,4-Dibenzo-6-aceto-phenazin*. Es fällt beim Zusammentreffen der Komponenten in siedendem Methanol fast augenblicklich aus und krystallisiert aus Nitrobenzol in bräunlichen Täfelchen vom Schmelzp. 278°.

14,8 mg Subst.: 1,10 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{22}H_{14}ON_2$ Ber. N 8,70 Gef. N 8,69.

2-Methyl-5-acetyl-benzimidazol (VIII): 0,5 g des Diamins wurden mit 1 ccm Eisessig + 3 ccm 4 n-Salzsäure $^1/_2$ Stunde gekocht. Danach wurde mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutralisiert und der Niederschlag aus Benzol umkrystallisiert. Es setzte sich daraus in Drusen farbloser Kryställchen ab und schmolz bei 190—191°.

10,4 mg Subst.: 1,48 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{10}H_{10}ON_2$ Ber. N 16,09 Gef. N 16,33.

Sein *2,4-Dinitrophenyl-hydrazon*, ein rotbraunes Krystallpulver, zersetzt sich bei 336°.

$C_{16}H_{14}O_4N_6$ Ber. N 23,73 Gef. N 23,53.

5-Acetyl-azimidobenzol (IX): 0,15 g des Diamins, gelöst in 1 ccm 2 n-Salzsäure, wurde bei 0° mit 0,07 g Natriumnitrit in einigen Tropfen Wasser versetzt. Nach einiger Zeit schied sich aus dem Gemisch das neue Keton in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 164—165° (0,15 g) ab.

6,3 mg Subst.: 1,44 ccm N (23°, 756 mm).

$C_8H_7ON_3$ Ber. N 26,09 Gef. N 26,22.

2,4-Dinitrophenyl-hydrazon: Rotbraune Kryställchen, die sich bei 305° zersetzen (aus Nitrobenzol).

$C_{14}H_{11}O_4N_7$ Ber. N 28,74 Gef. N 28,53.

2. *3-Nitro-4-methylamino-acetophenon und Derivate.*

3-Nitro-4-methylamino-acetophenon krystallisiert aus Alkohol in braunen Prismen vom Schmelzp. 170°. 4 g der Methoxy-verbindung in 10 ccm Alkohol lieferten bei halbtägigem Erhitzen mit 10 ccm käuflicher Methylaminlösung 3,6 g davon.

19,5 mg Subst.: 2,47 ccm N (22°, 756 mm).

$C_9H_{10}O_3N_2$ Ber. N 14,43 Gef. N 14,58.

Bei der katalytischen Reduktion in Methanol verbrauchten 2 g die berechnete Menge Wasserstoff in 3 Stunden. Beim Abdampfen des Methanols hinterblieben 1,6 g *3-Amino-4-methylamino-acetophenon*, das sich aus Benzol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 123—124° absetzte.

20,1 mg Subst.: 3,00 ccm N (23°, 750 mm).

$C_9H_{12}ON_2$ Ber. N 16,69 Gef. N 16,98.

Aus der Lösung von 0,16 g des Diamins in 1,5 ccm 2 n-Salzsäure schieden sich beim Diazotieren 0,15 g *1-Methyl-5-acetyl-azimidobenzol* in farblosen Kryställchen vom Schmelzp. 144—145° ab.

9,4 mg Subst.: 2,00 ccm N (21°, 740 mm).

$C_9H_9ON_3$ Ber. N 24,00 Gef. N 24,05.

3. *3-Nitro-4-methoxy-acetophenon und Hydrazin.*

1,95 g des Ketons (0,01 Mol) wurden in 20 ccm Alkohol mit 2,5 g Hydrazinhydrat 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der eingeengten Lösung krystallisierte beim Erkalten *3-Nitro-4-methoxy-acetophenonhydrazon*, $O_2N \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} OCH_3 \\ C(\cdot CH_3) : N \cdot NH_2 \end{matrix}$ in gelben verfilzten Nädelchen vom Schmelzp. 101°.

9,1 mg Subst.: 1,56 ccm N (20°, 760 mm).

$C_9H_{11}O_3N_3$ Ber. N 20,10 Gef. N 19,97.

Das Filtrat davon verwandelte sich bei freiwilligem Eindunsten in einen Brei gelblicher Nadeln. Sie lösten sich leicht in heißem Wasser und gaben nach dem Aufkochen mit verdünnter Salzsäure farblose Nädelchen von *6-Aceto-benzazimidol* (VI), die durch Umfällen aus Ammoniak gereinigt wurden. Sie schmolzen danach bei 195°.

10,7 mg Subst.: 2,23 ccm N (21°, 751 mm).

$C_8H_7O_2N_3$ Ber. N 23,73 Gef. N 23,91.

Sein *2,4-Dinitrophenyl-hydrazon* krystallisiert aus Nitrobenzol in hellroten Nadeln und zersetzt sich schlagartig bei 242°.

$C_{14}H_{11}O_5N_7$ Ber. N 27,45 Gef. N 27,50.

III. 3-Nitro-4-methoxy-benzil (X).

Wir erhitzten 1,35 g (0,005 Mol) 1-Phenacetyl-3-nitro-4-methoxybenzol in 3 ccm Acetanhydrid mit 0,9 g Selendioxyd 3 Stunden im Ölbad auf 160°, filtrierten und fällten aus dem Filtrat das Diketon durch 1-stündiges Kochen mit 60 ccm Wasser. Es erstarrte beim Erkalten und setzte sich aus Methanol in hellgelben Körnern vom Schmelzp. 116—118° ab. Ausbeute 1 g.

23,1 mg Subst.: 1,04 ccm N (27°, 741 mm).

$C_{15}H_{11}O_5N$ Ber. N 4,91 Gef. N 4,99.

Derselbe Stoff entstand, wenn auch weniger rein und in viel schlechterer Ausbeute, als wir 1,35 g der Phenacetyl-verbindung 16 Stunden mit 0,8 g Nitrosodimethylanilin kochten und das Harz, das nach dem Abtreiben des Methanols zurückblieb, durch Schütteln mit 20 ccm Benzol + 20 ccm 2 n-Schwefelsäure hydrolysierten. Mit o-Phenylendiamin vereinigte er sich zu *2-Phenyl-3-(3-nitro-4-methoxy-phenyl)-chinoxalin*, das aus Methanol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 155—157° herauskam.

13,0 mg Subst.: 1,35 ccm N (26°, 741 mm).

$C_{21}H_{15}O_3N_3$ Ber. N 11,76 Gef. N 11,56.

Über Kern-acylierungen nach Friedel-Crafts. III;

von *Walther Borsche* und *Friedrich Sinn.*

(Eingegangen am 26. September 1942.)

In der II. Abhandlung der Reihe wurde darauf hingewiesen, daß alle Atomgruppen, deren Anwesenheit am Benzolkern seine Acylierung nach Friedel-Crafts verhindert — vor allem .NO_2, .CO., .CN —, ungesättigt sind[1]). Man darf deshalb wohl annehmen, daß *ihre störende Wirkung auf dem Einfluß beruht, den sie auf die Elektronenverteilung im Benzolkern ausüben. Dann müßte sie durch Einschaltung eines gesättigten Zwischenglieds zwischen Kern und ungesättigtes Radikal, z. B. Einfügung eines .CH_2., verschwinden.* Wir haben von diesem Gesichtspunkt aus einige Versuche angestellt, über die wir heute berichten. Sie wurden mit den Chloriden der Essigsäure, Phenylessigsäure, Benzoesäure und mit Bernsteinsäureanhydrid auf der einen, mit Phenylnitroparaffinen, mit Phenylparaffin-aldehyden, -ketonen, -säureestern und -cyaniden auf der anderen Seite unter den üblichen Bedingungen durchgeführt und ergaben im einzelnen folgendes:

Phenyl-nitro-paraffine: *Phenyl-nitro-methan* reagierte nicht mit Säurechloriden. Es wurde zum Teil unverändert zurückgewonnen, zum Teil in ein dunkles Harz verwandelt. *1-Phenyl-2-nitro-äthan*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.NO_2$, reagierte mit Benzoylchlorid nur andeutungsweise. Dagegen gab es mit Acetylchlorid in guter Ausbeute (etwa 75 Proc. d. Th.) ein Gemisch isomerer Acetylphenylnitroäthane (I)

$$\text{I}\quad CH_3.CO.C_6H_4.CH_2.CH_2.NO_2.$$

Wir haben daraus reines *4-Acetylphenyl-nitro-äthan* abgeschieden und seine Konstitution durch Abbau zu Terephtalsäure bewiesen. *1-Phenyl-3-nitro-propan*, $C_6H_5.(CH_2)_3.NO_2$, reagierte normal sowohl mit Acetylchlorid wie mit Benzoyl-

[1]) Dieser Bd. S. 250.

chlorid, weniger glatt mit Bernsteinsäure-anhydrid. Bei den aus den Reaktionsgemischen isolierten einheitlichen Stoffen dürfte es sich wieder um 4-Acylderivate handeln. Durch Abbau festgestellt haben wir das aber nur für *1-(4-Acetylphenyl)-3-nitro-propan* (II).

II $CH_3.CO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_2.NO_2$.

ω-Phenylparaffin-aldehyde: Wegen der bekannten Empfindlichkeit des Phenylacetaldehyds haben wir uns auf einige Acylierungsversuche mit *β-Phenyl-propionaldehyd* (*Hydrozimtaldehyd*) beschränkt, bei denen wir aber nur ein schwarzes Harz erhielten. Sein *Oxim* ergab beim Benzoylieren unter den von uns angewandten Bedingungen etwas *β-Benzoylphenyl-propionitril* (III):

III $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CN$.

α,ω-Diphenyl-α-oxoparaffine: Von solchen hat Herr Dr. Roell auf Veranlassung des einen von uns schon vor mehreren Jahren *1,3-Diphenyl-1-oxopropan*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$, *1,4-Diphenyl-1-oxo-butan*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$ und *1,5-Diphenyl-1-oxo-pentan*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$, nach Friedel-Crafts acetyliert und benzoyliert[1]). Wir haben seine Versuche auch noch auf *Desoxybenzoin* ausgedehnt und dabei gefunden, daß es sich verhältnismäßig glatt acetylieren, schwieriger phenacetylieren und gar nicht benzoylieren läßt. In dem Rohprodukt der Acetylierung konnten wir neben *1-Phenyl-2-(4-acetylphenyl)-1-oxo-äthan* (IV) auch die *3-Acetylverbindung* nachweisen.

IV $CH_3.CO.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_5$.

Das *Phenacetyl-desoxybenzoin* (V), das wir rein in der Hand hatten,

V $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_5$

halten wir für das 4-Derivat. Die Acylierung der drei anderen Diphenylparaffinketone ist Herrn Dr. Roell ohne weiteres gelungen. Alle diese Stoffe enthalten infolge der Schutz-

[1]) Vgl. Fritz W. Roell, Zur Kenntnis des Desoxybenzoins und verwandter Verbindungen (Diss. Frankfurt a. M. 1936).

wirkung des Carbonyls auf das mit ihnen verbundene Phenyl die neu eingeführten Acyle im „Benzyl"-phenyl $C_6H_5.CH_2$. ihrer Moleküle.

ω-Phenylparaffin-carbonsäuren: Über die *Acylierung des Phenylessigsäure-äthylesters* nach Friedel-Crafts lag, als wir unsere Versuche begannen, bereits eine Angabe von Kunckell und Klewitz vor, nach der der Ester sich mit Chloracetylchlorid zu 4-Chloracetyl-phenylessigester, $ClCH_2.CO.C_6H_4.CH_2.CO_2C_2H_5$, vereinigen läßt[1]). Wir haben aus ihm auch mit Acetylchlorid, aber weder mit Benzoylchlorid noch mit Bernsteinsäure-anhydrid gut definierte Reaktionsprodukte erhalten. Unsere Acylierungsversuche mit *β-Phenylpropionsäure-äthylester* hatten dagegen durchweg Erfolg und führten uns zu *β-(4-Acetylphenyl)-propionsäure-äthylester* (VI), *β-(4-Phenacetyl-phenyl)-propionsäure-äthylester* (VII), *β-(Benzoyl-phenyl)-propionsäure-äthylester* (VIII) und zu *β-(ω-Carboxäthyl-äthylbenzoyl)-propionsäure* (IX).

VI $CH_3.CO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$,

VII $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$,

VIII $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$,

IX $CO_2C_2H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$,

X $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$.

Bei der Acylierung mit Phenacetylchlorid bildete sich neben VII noch ein *Phenaceto-phenacetyl-β-phenylpropionsäureäthylester* wahrscheinlich der Konstitution X.

ω-Phenyl-alkylcyanide: Der einfachste Stoff dieser Art, das Benzylcyanid, ist ebenfalls schon von Kunckell zu Synthesen nach Friedel-Crafts herangezogen worden, mit Erfolg bei den Ansätzen mit aliphatischen Säurehalogeniden (Acetylbromid, Bromacetylbromid, Chloracetylchlorid, Isobutyroylchlorid, Phosgen), ohne Erfolg bei der Verwendung von Benzoylchlorid[2]). Auch uns ist es trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht gelungen, Benzylcyanid zu benzoylieren oder es mit Phenacetylchlorid oder

[1]) B. 38, 2609 (1905).

[2]) B. 39, 3145 (1906); 41, 3046 (1908).

Bernsteinsäure-anhydrid in Reaktion zu bringen. *1-Phenyl-2-cyan-äthan* (*Hydrozimtsäure-nitril*) reagiert dagegen mit Phenacetylchlorid ähnlich glatt wie mit Acetylchlorid [dabei entsteht außer *β-Phenacetylphenyl-propionitril* (XI)

XI $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CN$

anscheinend auch das X entsprechende *Phenaceto-phenacetyl-β-phenyl-propionitril*!], weniger glatt mit Benzoylchlorid und Bernsteinsäure-anhydrid. Immerhin waren auch in diesen beiden Fällen die Ausbeuten an *β-Benzoylphenylpropionitril* (III) und an *β-(ω-Cyanäthyl-benzoyl)-propionsäure* (XII)

XII $CO_2H.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CN$

so gut, daß ihre Gewinnung uns keine Mühe bereitete.

Faßt man alle diese Beobachtungen zusammen, so ergibt sich aus ihnen, *daß man in den meisten Fällen eine Äthylenbrücke* $.CH_2.CH_2.$ *zwischen Benzolkern und ungesättigte Gruppe einschalten muß*, um den Kern der Acetylierung nach Friedel-Crafts zugänglich zu machen. Ein Methylen genügt dafür in der Regel noch nicht, und zwar vermutlich deshalb nicht, weil es die Störung nur unvollkommen oder besser ausgedrückt nur scheinbar beseitigt. Denn aus $.CH_2.$ und ungesättigter Gruppe, z. B. $.NO_2$, kann durch Wasserstoffverschiebung, die zudem durch das Phenyl am gleichen Kohlenstoff begünstigt wird, wieder eine unmittelbar am Benzolkern haftende ungesättigte Gruppe mit entsprechender Schutzwirkung entstehen. Ein einziges Kohlenstoffatom als Bindeglied zwischen Kern und ungesättigter Gruppe würde also diesen Schutz nur aufheben können, wenn es keinen Wasserstoff trägt. Ob und wie weit dieser Schluß zutrifft, bleibt noch zu untersuchen.

Aus unseren Versuchen scheint uns ferner hervorzugehen, daß *der Verlauf der Kernacylierung nach* Friedel-Crafts außer von anderen Umständen auch *sehr wesentlich von der Art des Säurehalogenids abhängt.* Nicht alle Halogenide organischer Säuren sind dafür in gleicher Weise geeignet. Ähnlich wie man die aromatischen Diazoverbindungen nach ihrem Kuppelungsvermögen in „starke" und „schwache" einteilt, könnte man auch je nach ihrer Eignung für Friedel-Crafts-Synthesen von starken und schwachen Säurehalogeniden

sprechen. Die in diesem Sinne stärksten Säurehalogenide würden dann die Halogenide der Halogenessigsäuren sein. Auf sie würden nach abnehmender Stärke angeordnet die Halogenide der aliphatischen und der aromatisch-aliphatischen Carbonsäuren folgen und die Halogenide der Benzolcarbonsäuren würden die Reihe beenden.

Schließlich möchten wir noch auf die verschiedenen Möglichkeiten hinweisen, die sich aus unseren Versuchen für den *Aufbau langer gemischt aromatisch-aliphatischer Ketten* ergeben, z. B. nach dem Schema

$$C_6H_5.(CH_2)_y.COCl + C_6H_5.(CH_2)_x.CO.R \longrightarrow$$
$$C_6H_5.(CH_2)_y.CO.C_6H_4.(CH_2)_x.CO.R$$
$$C_6H_5.(CH_2)_z.COCl + C_6H_5.(CH_2)_y.CO.C_6H_4.(CH_2)_x.COR \longrightarrow$$
$$C_6H_5.(CH_2)_z.CO.C_6H_4.(CH_2)_y.CO.C_6H_4.(CH_2)_x.COR \text{ usw.}$$

Wir hoffen darauf demnächst noch ausführlicher zurückkommen zu können.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden durchweg in Schwefelkohlenstoff mit einem Überschuß von Aluminiumchlorid (2 Mole auf 1 Mol Säurechlorid oder Säureanhydrid) angesetzt. Die Menge des Säurechlorids wechselte von 1 Mol bis zu 2 Molen und wird deshalb bei den einzelnen Ansätzen ausdrücklich angegeben. Die Ansätze wurden 14—16 Stunden bei Raumtemperatur verwahrt, dann noch einige Stunden auf dem Wasserbad in gelindem Sieden erhalten und nach dem Erkalten wie üblich mit Eis und Salzsäure zerlegt. Danach wurde der Schwefelkohlenstoff entweder im Dampfstrom abgetrieben oder nach dem Abtrennen der wäßrigen Schicht abdestilliert und der Rückstand in verschiedener Weise aufgearbeitet.

I. Versuche mit Phenyl-nitro-paraffinen.

A. Phenyl-nitro-methan und Benzoylchlorid.

Das Reaktionsprodukt aus 2,74 g (0,02 Mol) Phenyl-nitro-methan und 2,8 g (0,02 Mol) Benzoylchlorid in 25 ccm Schwefelkohlenstoff wurde durch Wasserdampf in ein leichtflüchtiges Destillat und einen schwer flüchtigen Rückstand zerlegt. Aus ersterem wurden 1,3 g Phenyl-nitromethan und 1 g Benzoesäure gewonnen, aus letzterem ein schwarzes Harz, daneben 1,2 g Benzoesäure. Auch in Abwesenheit von Benzoylchlorid wurde Phenyl-nitromethan in Schwefelkohlenstoff durch Aluminiumchlorid schnell verharzt.

B. 1-Phenyl-2-nitro-äthan.

Phenyl-nitroäthan war bisher noch nicht in reiner Form bekannt. G. W. Baker und J. St. Wilson haben es in sehr mäßiger Ausbeute aus Phenylbrom-äthan und Silbernitrit erhalten und den unwahrscheinlich hohen Siedep.$_{1\,mm}$ 125—135° dafür angegeben (Phenyl-nitromethan Siedep.$_{16\,mm}$ 118—119°, Phenyl-nitropropan Siedep.$_{11\,mm}$ 147—148°)[1]). Wir sind bei seiner Darstellung von *Phenyl-jodäthan*[2]) ausgegangen: 46,4 g (0,2 Mol) davon wurden mit 30 ccm Äther vermischt, 46 g Silbernitrit anteilsweise hinzugefügt und das Ganze 2 Tage unter häufigem Umschütteln bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dann wurde mit 70 ccm Äther verdünnt, filtriert, gut nachgewaschen und das Filtrat nach dem Entäthern i. V. fraktioniert. Ausbeute an Rohprodukt 31,1 g, an präparativ reinem Phenyl-nitroäthan vom Siedep.$_{14\,mm}$ 128—135° 15 g.

12,8 mg Subst. (Siedep.$_{14\,mm}$ 130—133°): 1,06 ccm N (23°, 760 mm).

$C_8H_9O_2N$ Ber. N 9,27 Gef. N 9,55.

Phenyl-nitroäthan und Acetylchlorid.

Ansatz: 7,55 g (0,05 Mol) Phenyl-nitroäthan in 50 ccm Schwefelkohlenstoff, 7,9 g (0,1 Mol) Acetylchlorid. Der im Dampfstrom nicht flüchtige Teil des Reaktionsproduktes wurde zusammen mit dem Rückstand vom Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs in Äther aufgenommen, mit Natriumcarbonatlösung gewaschen und nach dem Trocknen über Chlorcalcium wiederholt i. Hochv. destilliert. So erhielten wir 7,25 g eines hellgelben Öles vom Siedep.$_{0,5\,mm}$ 166—170°, das bei mehrtägigem Aufbewahren im Eisschrank zum Teil erstarrte und ein Gemisch isomerer Acetylphenyl-nitroäthane war. Durch Aufstreichen auf eisgekühlte Tonplatten gewannen wir daraus 4,3 g *4-Acetylphenyl-nitroäthan* (I). Es wurde in wenig Äther gelöst, mit viel Petroläther (Siedep. 40°) verdünnt und krystallisierte danach im Eisschrank in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 29°.

25,40 mg Subst.: 1,68 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N$ Ber. N 726 Gef. N 7,51.

---

[1]) C. 1927, II, 48.

[2]) Aus 37 g (0,2 Mol) Phenyl-bromäthan, gewonnen nach der Vorschrift von Rupe [A. 395, 111 (1913)] und 60 g Jodnatrium in 150 ccm Alkohol durch 2-tägiges Kochen. Ausbeute 46 g Rohprodukt, 40 g des reinen Präparates, eines farblosen Öles vom Siedep.$_{16\,mm}$ 123°.

2,4-Dinitrophenyl-hydrazon: Mikroskopische rote Nädelchen vom Schmelzp. 209—210° (aus Essigester).

$C_{16}H_{15}O_6N_5$ Ber. N 18,78 Gef. N 18,79.

Zur Konstitutionsermittlung wurden 0,5 g des Ketons in 10 ccm 2 n-Natronlauge mit 70 ccm 4-proc. Permanganatlösung zunächst in der Kälte, dann auf dem Wasserbad oxydiert, schließlich mit Methanol entfärbt. Aus dem Filtrat und den Waschwässern vom Braunstein fielen nach dem Einengen und Ansäuern 0,42 g *Terephtalsäure* aus, die als solche und in Form ihres bei 139—140° schmelzenden Dimethylesters identifiziert wurde.

Phenyl-nitroäthan und Benzoylchlorid.

Ansatz: 3,0 g (0,02 Mol) Phenyl-nitroäthan in 30 ccm Schwefelkohlenstoff, 5,6 g (0,04 Mol) Benzoylchlorid. Nach dem Abtreiben des Schwefelkohlenstoffs wurde das Reaktionsprodukt durch Aufnehmen mit Methylenchlorid vom Wasser getrennt, durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure verestert und i. Hochv. fraktioniert. Dabei erhielten wir neben unangegriffenem Phenylnitroäthan und Benzoesäure-äthylester 1 g eines gelben Harzes (Siedep.$_{0.5\,mm}$ 180—240°), daraus 0,92 g eines Dinitrophenyl-hydrazons, das nach mehrfachem Umlösen aus Chloroform + Alkohol bei 133—137° schmolz. Sein N-Gehalt stimmte nur annähernd auf die Formel des *Benzoylphenyl-nitroäthan-dinitrophenyl-hydrazons.*

$C_{21}H_{17}O_6N_5$ Ber. N 16,10 Gef. N 15,49, 15,37.

C. 1-Phenyl-3-nitro-propan.

Phenyl-nitropropan und Acetylchlorid.

Ansatz: 16,5 g (0,1 Mol) Phenyl-nitropropan[1]) in 165 ccm Schwefelkohlenstoff, 7,9 g (0,1 Mol) Acetylchlorid. Die Hauptfraktion des Reaktionsproduktes vom Siedep.$_{14\,mm}$ 224—230° wog 11 g und war ein dünnflüssiges, geruchloses, hellgelbes Öl, das sich ohne Rückstand in lauwarmer 2 n-Natronlauge löste. Bei längerem Verweilen im Eisschrank schied es 7,4 g derber Krystalle von *4-Acetylphenyl-nitropropan* (II) ab. Es kam aus Äther + Petroläther (Siedep. 40°) in farblosen, bei 31—33° schmelzenden Nädelchen heraus und lieferte beim Abbau mit Permanganat ausschließlich *Terephtalsäure.*

5,135 mg Subst.: 12,060 mg CO_2, 3,000 mg H_2O. — 13,55 mg Subst.: 0,80 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{11}H_{13}O_3N$	Ber.	C 63,74	H 6,33	N 6,77
	Gef.	„ 64,05	„ 6,54	„ 6,80.

[1]) Dargestellt nach den Angaben von J. v. Braun und O. Kruber, B. 45, 395 (1912).

2,4-Dinitrophenyl-hydrazon: Rotes Krystallpulver vom Schmelzp. 196° (aus Essigester).

$C_{17}H_{17}O_6N_5$ Ber. N 18,09 Gef. N 17,91.

Zur Umwandlung in das *Aldoxim des 4-Acetyl-hydrozimtaldehyds* $CH_3.CO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH{:}NOH$ wurden nach dem Verfahren von J. v. Braun und O. Kruber, a. a. O., 4,2 g (0,02 Mol) p-Acetylphenyl-nitropropan in 5 ccm Methanol gelöst, durch gelindes Erwärmen mit 8,5 ccm 10-proc. Natronlauge in das Natriumsalz verwandelt und nach dem Verdünnen mit 43 ccm Wasser langsam und unter lebhaftem Umschütteln in eine eiskalte Lösung von 6,45 g kryst. Zinn(II)-chlorid in 43 ccm konz. Salzsäure getropft. Danach wurde der größte Teil der Säure mit festem Natriumcarbonat abgestumpft, 4-mal mit Äther ausgezogen und 0,8 g des rohen Aldoxims in 15 ccm Alkohol 4 Stdn. mit 0,7 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1,36 kryst. Natriumacetat in wenig Wasser erwärmt. Nach dem Verdünnen mit viel Wasser wurde ausgeäthert, über Chlorcalcium getrocknet und entäthert. Dabei hinterblieb das *Dioxim des 4-Acetylhydrozimtaldehyds* als farbloses Harz, das beim Verreiben mit etwas Äther zum Teil krystallisierte. Durch mehrfaches Umlösen des erstarrten Anteils erst aus Äther, dann aus Benzol erhielten wir es in farblosen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 138—139°.

12,2 mg Subst.: 1,42 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{11}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 13,60 Gef. N 13,39.

Der Versuch, die Hauptmenge des Monoxims mit verdünnter Schwefelsäure zu 4-Acetylhydrozimtaldehyd zu hydrolysieren, blieb ohne greifbaren Erfolg.

Phenyl-nitropropan und Benzoylchlorid.

Ansatz: 8,25 g (0,05 Mol) Phenyl-nitropropan in 50 ccm Schwefelkohlenstoff, 14 g (0,1 Mol) Benzoylchlorid. Aufarbeitung wie bei der Benzoylierung des Phenylnitroäthans angegeben. Dabei wurden 7,3 g *4'-Benzoylphenyl-nitropropan* als gelbliches, zähflüssiges Harz vom Siedep.$_{0,6\,mm}$ 222—226° gewonnen, das nach mehrmonatigem Aufenthalt im Eisschrank teilweise zu farblosen Krystallen vom Schmelzp. 33 bis 35° erstarrte.

15,5 mg Subst.: 0,68 ccm N (24°, 765 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N$ Ber. N 5,21 Gef. N 5,08.

2,4-Dinitrophenyl-hydrazon: Aus Chloroform + Methanol rote Kryställchen, die nach vorherigem Sintern bei 117° schmelzen.

$C_{22}H_{19}O_6N_5$ Ber. N 15,59 Gef. N 15,53.

Phenyl-nitropropan und Bernsteinsäure-anhydrid.

Ansatz: 3,3 g (0,02 Mol) Phenyl-nitropropan in 33 ccm Schwefelkohlenstoff, 2 g (0,02 Mol) Bernsteinsäure-anhydrid. Aus dem Dampfdestillat wurde 1 g Phenylnitropropan zurückgewonnen. Aus dem Destillationsrückstand schieden sich neben braunem Harz 1,1 g *β-(4(?), ω-Nitropropyl-benzoyl)-propionsäure*, $NO_2 . (CH_2)_3 . C_6H_4 . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ in farblosen Nädelchen ab. Weitere 0,3 g davon ließen sich dem Harz durch siedendes Wasser (Extraktion aus der Hülse) entziehen. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser schmolz sie bei 115,5°. Die Schmelze färbte sich bei weiterem Erhitzen tiefrot.

4,940 mg Subst.: 10,725 mg CO_2, 2,590 mg H_2O. — 21,6 mg Subst.: 0,94 ccm N (22°, 767 mm).

$C_{13}H_{15}O_5N$	Ber.	C 58,84	H 5,70	N 5,28
	Gef.	„ 59,21	„ 5,87	„ 5,08.

6-(4,ω-Nitropropyl-phenyl)-3-oxo-2,3,4,5-tetrahydro-pyridazin: Aus 0,26 g der Ketonsäure in 3 ccm Methanol durch halbtägiges Erwärmen mit 0,1 g Hydrazinhydrat. Beim Erkalten krystallisierten 0,16 g des Pyridazinons in dünnen farblosen Nädelchen aus, die nach dem Umlösen aus verdünntem Methanol bei 139—140° schmolzen.

$C_{13}H_{15}O_3N_3$ Ber. N 16,10 Gef. N 16,12.

II. Hydrozimtaldoxim und Benzoylchlorid.

Ansatz: 1,49 g (0,01 Mol) des Aldoxims in 30 ccm Schwefelkohlenstoff, 2,8 g (0,02 Mol) Benzoylchlorid. Aus dem Dampfdestillat isolierten wir nebem 1,15 g Benzoesäure 0,75 g eines neutralen Öles (Phenylpropionitril?), aus dem Destillationsrückstand 0,65 g Benzoesäure und 0,7 g eines in Natriumcarbonatlauge unlöslichen Öles, das beim Aufbewahren langsam, nach einmaliger Destillation i. Hochv. schnell erstarrte. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol bildete der Stoff farblose Blättchen, die für sich und mit *4-Benzoyl-hydrozimtsäure-nitril* (III) anderer Herkunft gemischt bei 83—84° schmolzen.

19,4 mg Subst.: 1,00 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{16}H_{13}ON$ Ber. N 5,96 Gef. N 5,91.

2,4-Dinitrophenyl-hydrazon: Rotes Krystallpulver (aus Alkohol); es sinterte bei 164° zu einer trüben Schmelze, die erst bei 185° zu einem klaren Tropfen zusammenfloß.

$C_{22}H_{17}O_4N_5$ Ber. N 16,87 Gef. N 16,81.

III. Versuche mit α,ω-Diphenyl-α-oxo-paraffinen.

A. Desoxybenzoin.

Desoxybenzoin und Acetylchlorid.

Ansatz: 9,8 g (0,05 Mol) Desoxybenzoin in 50 ccm Schwefelkohlenstoff, 7,9 g (0,1 Mol) Acetylchlorid. Nach dem Zerlegen wurde das gesamte Reaktionsprodukt mit Methylenchlorid aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Die Hauptfraktion (7,8 g) war ein kaum gefärbtes, schnell erstarrendes Öl vom Siedep.$_{0,5\,mm}$ 200—220°. Aus 185 ccm siedenden Alkohols krystallisierten davon beim Erkalten 3,45 g *1-Phenyl-2-(4-acetylphenyl)-1-oxo-äthan* (IV) in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 149—152°, aus dem Filtrat davon nach dem Einengen auf 50 ccm 2,3 g *1-Phenyl-2-(3-acetylphenyl)-1-oxo-äthan* in derben Nadeln vom Schmelzp. 70—74°, eine weitere kleine Menge davon nach nochmaligem Einengen der Mutterlaugen.

4-Acetyl-desoxybenzoin bildete nach mehrfachem Umkrystallisieren erst aus Alkohol, dann aus Eisessig farblose Blättchen vom Schmelzp. 159 bis 160°. Es löst sich gut auch in Benzol, Ligroin und Essigester und wird durch Permanganat in der Wärme glatt zu *Terephtalsäure* und Benzoesäure abgebaut.

3,895 mg Subst.: 11,460 mg CO_2, 2,11 mg H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$ Ber. C 80,63 H 5,93 Gef. C 80,25 H 6,06.

Dioxim: Aus Alkohol farblose Nädelchen vom Schmelzp. 180—182°.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,45 Gef. N 10,50.

Bis-2,4-dinitrophenyl-hydrazon: Wir gewannen es durch 1-stündiges Kochen von 0,2 g des Diketons in 20 ccm Alkohol mit 25 ccm 2-proc. alkoholischer Dinitrophenyl-hydrazin-lösung. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus sehr wenig Pyridin bildete es rote, verfilzte Nädelchen vom Schmelzp. 230° nach vorherigem Sintern.

$C_{28}H_{22}O_8N_8$ Ber. N 18,73 Gef. N 18,84.

3-Acetyl-desoxybenzoin löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin. Aus letzterem krystallisiert es in farblosen Nadeln vom bleibenden Schmelzp. 73—74°. Bei der Oxydation mit Permanganat liefert es neben Benzoesäure *Isophtalsäure*, die als solche und als Dimethylester (Schmelzp. 63°) identifiziert wurde.

3,730 mg Subst.: 11,00 mg CO_2, 2,00 mg H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$ Ber. C 80,63 H 5,93 Gef. C 80,43 H 6,00.

Dioxim: Es ist ebenfalls leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Ligroin. Aus Methanol + Wasser kommt es in mikroskopisch kleinen Nädelchen vom Schmelzp. 135° heraus.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,45 Gef. N 10,49.

Desoxybenzoin und Phenacetylchlorid.

Ansatz: 9,8 g (0,05 Mol) Desoxybenzoin in 100 ccm Schwefelkohlenstoff, 7,7 g (0,05 Mol) Phenacetylchlorid. Das Reaktionsprodukt wurde mit Methylenchlorid gesammelt, durch Waschen mit Sodalösung entsäuert usw. Dabei blieben 12,4 g übrig. 5,25 g davon destillierten bei 18 mm und 176—184°, erstarrten schnell und schmolzen danach bei 53—55°: Desoxybenzoin. Der Rest ließ sich durch Destillation i. Hochv. in zwei Fraktionen zerlegen, ein gelbes, teilweise krystallisierendes Öl vom Siedep.$_{1\text{ mm}}$ 240—270° und ein oberhalb 300° übergehendes braunes Harz. Ersteres wurde in 150 ccm kochenden Alkohols gelöst und das nach dem Erkalten Auskrystallisierte (0,6 g) durch die wiederholte Krystallisation erst aus Eisessig, dann aus Alkohol weiter gereinigt. Es bildete schließlich farblose, lebhaft glänzende Blättchen vom Schmelzp. 175° (nach Sintern ab 170°) und der Zusammensetzung eines *Phenacetyldesoxybenzoins*, $C_{22}H_{18}O_2$ (V).

3,700 mg Subst.: 11,390 mg CO_2, 1,94 mg H_2O.

$C_{22}H_{18}O_2$ Ber. C 84,04 H 5,77 Gef. C 83,96 H 5,87.

Bei einem anderen Ansatz, bei dem wir auf 4,9 g Desoxybenzoin 2 Mol Phenacetylchlorid und 3 Mol Aluminiumchlorid einwirken ließen, wurde das Reaktionsprodukt zur Veresterung der Phenylessigsäure mit alkoholischer Schwefelsäure gekocht und danach i. Hochv. fraktioniert. Unter diesen Umständen verdoppelte sich die Ausbeute an *Phenacetyldesoxybenzoin*. Außerdem gab die oberhalb 300° übergehende Fraktion beim Lösen in Eisessig 0,1 g eines farblosen Krystallmehles, das sehr unscharf um 215° schmolz, nur unter erheblichen Verlusten zu reinigen war und deshalb noch nicht näher untersucht wurde.

B. 1,3-Diphenyl-1-oxo-propan (Roell).

Diphenyl-oxo-propan und Acetanhydrid.

Ansatz: 4,2 g (0,02 Mol) des Ketons in 50 ccm Schwefelkohlenstoff, 2,6 g (0,025 Mol) Acetanhydrid. Nach 1-stündigem schwachen Sieden wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der Rückstand zerlegt, mit Äther aufgenommen, entsäuert und über Chlorcalcium getrocknet. Der Rückstand vom Entäthern erstarrte schnell zu farblosen Blättchen von *1-Phenyl-3-(4?-acetyl-phenyl)-1-oxo-propan* (3,5 g), die nach dem Umlösen aus Methanol bei 72—73° schmolzen.

46,2 mg Subst.: 136,7 mg CO_2, 27,5 mg H_2O.

$C_{17}H_{16}O_2$ Ber. C 80,91 H 6,40 Gef. C 80,70 H 6,66.

Bis-2,4-dinitrophenyl-hydrazon: Rote Blättchen vom Schmelzp. 195° aus (Chloroform + Methanol).

$C_{29}H_{24}O_8N_8$ Ber. N 18,31 Gef. N 18,13.

1-Phenyl-3-(4'-cinnamoyl-phenyl)-1-oxo-propan, $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$: 1,26 g des Diketons $C_{17}H_{16}O_2$ und 0,6 g Benzaldehyd wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und nach Zugabe von 1 ccm 10-proc. Natronlauge 36 Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde essigsauer gemacht, mit Wasserdampf destilliert, der damit nicht flüchtige Anteil in Äther aufgenommen, über Kaliumcarbonat getrocknet und i. V. destilliert. Das Destillat, ein gelbes, dickflüssiges Öl, erstarrte allmählich und krystallisierte danach aus Methanol in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 98°.

42,3 mg Subst.: 130,8 mg CO_2, 22,9 mg H_2O.

$C_{24}H_{20}O_2$ Ber. C 84,67 H 5,93 Gef. C 84,33 H 6,06.

Diphenyl-oxo-propan und Benzoylchlorid.

Ansatz: 2,1 g (0,01 Mol) des Ketons in 25 ccm Schwefelkohlenstoff, 1,4 g (0,01 Mol) Benzoylchlorid. Daraus wurden 2,2 g *1-Phenyl-3-benzoyl-phenyl-1-oxo-propan* gewonnen, farblose Blättchen vom Schmelzp. 92—93°.

4,354 mg Subst.: 13,46 mg CO_2, 2,37 mg H_2O.

$C_{22}H_{18}O_2$ Ber. C 84,08 H 5,79 Gef. C 84,31 H 6,09.

Derselbe Stoff entsteht in einer Ausbeute von 60 Proc. der theoretischen, wenn man das Chlorid der β-Benzoylphenyl-propionsäure (aus Hydrozimtsäure und Benzoylchlorid, siehe unten!) nach Friedel-Crafts mit Benzol kondensiert[1]).

C. 1,4-Diphenyl-1-oxo-butan und Benzoylchlorid (Roell).

1,4-Diphenyl-1-oxo-butan vom Schmelzp. 57° erhielten wir in einer Ausbeute von etwa 60 Proc. d. Th., als wir zu einer Phenyl-Mg-bromidlösung aus 16 g Brombenzol eine Lösung von 14,5 g γ-Phenyl-buttersäurenitril in 29 ccm Äther tropften, das Gemisch 1 Stunde sieden ließen und danach wie üblich aufarbeiteten[2]). Sein *2,4-Dinitrophenyl-hydrazon* krystallisiert aus Alkohol in roten, verfilzten Nadeln und schmilzt bei 145°.

$C_{22}H_{20}O_4N_4$ Ber. C 65,32 H 4,99 Gef. C 65,60 H 5,15.

Angesetzt wurden 4,48 g (0,02 Mol) des Ketons in 45 ccm Schwefelkohlenstoff, 2,8 g (0,02 Mol) Benzoylchlorid. Sie ergaben 5 g *1-Phenyl-4-benzoyl-phenyl-1-oxo-butan*, das aus Methanol in farblosen Blättern vom Schmelzp. 79° herauskam.

41,0 mg Subst.: 126,7 mg CO_2, 22,1 mg H_2O.

$C_{23}H_{20}O_2$ Ber. C 84,10 H 6,14 Gef. C 84,28 H 6,03.

[1]) Diss. Roell, S. 32.

[2]) Über andere Verfahren zu seiner Darstellung vgl. R. Stoermer und Fr. Schenck, B. 61, 2320 (1928).

D. Versuche mit 1,5-Diphenyl-1-oxopentan (Roell).

1-Phenyl-5-acetylphenyl-1-oxo-pentan: Ein Ansatz mit 4,76 g (0,02 Mol) Diphenyl-oxo-pentan (aus Cinnamal-acetophenon durch katalytische Hydrierung gewonnen) in 50 ccm Schwefelkohlenstoff und 1,6 g (0,02 Mol) Acetylchlorid lieferte 4,2 g des Diketons in farblosen Krystallen, die nach dem Umlösen aus Methanol bei 65° schmolzen.

32,4 mg Sub.: 97,0 mg CO_2, 20,7 mg H_2O.

$C_{19}H_{20}O_2$ Ber. C 81,38 H 7,19 Gef. 81,65 H 7,15.

Mit der äquimolekularen Menge Zimtaldehyd vereinigte es sich in alkoholischer Lösung auf Zusatz einiger Tropfen 10-proc. Natronlauge zu *1-Phenyl-5-cinnamalacetyl-phenyl-1-oxo-butan*, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_4.(CH_2)_4.CO.C_6H_5$, das sich aus Methanol beim Ausspritzen mit Wasser in hellgelben Kryställchen vom Schmelzp. 90° abschied.

4,325 mg Subst.: 13,52 mg CO_2, 2,58 mg H_2O.

$C_{28}H_{26}O_2$ Ber. C 85,24 H 6,65 Gef. 85,32 H 6,68.

1-Phenyl-5-benzoylphenyl-1-oxo-pentan: Ein ebenso durchgeführter Ansatz mit 2,8 g (0,02 Mol) Benzoylchlorid ergab 4,5 g des Benzoyl-ketons. Es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 58°.

43,1 mg Subst.: 133,2 mg CO_2, 25,5 mg H_2O.

$C_{21}H_{22}O_2$ Ber. C 84,17 H 6,48 Gef. C 84,28 H 6,62.

IV. Versuche mit ω-Phenylparaffin-carbonsäuren.

A. Phenylessigsäure-äthylester und Acetylchlorid.

Ein Ansatz mit 8,2 g (0,05 Mol) Phenylessigester in 50 ccm Schwefelkohlenstoff und 7,9 g (0,1 Mol) Acetylchlorid verlief ganz ähnlich den Angaben von A. Klewitz, der Acetylbromid benutzte[1]). Wir veresterten das rohe Reaktionsprodukt mit alkoholischer Schwefelsäure und fraktionierten danach i. V. Dabei destillierte *4-Acetyl-phenylessigsäure-äthylester* als farbloses Öl vom Siedep.$_{16\,mm}$ 183°, das im Eisschrank schnell erstarrte. Aus Petroläther krystallisierte es in einheitlichen Nadeln vom Schmelzp. 62—63° (Klewitz: 68—69°).

[1]) Diss. Rostock 1908.

B. β-Phenylpropionsäure-äthylester

Phenylpropionsäureäthyl-ester und Acetylchlorid.

Ansatz: 17,8 g (0,1 Mol) des Esters in 90 ccm Schwefelkohlenstoff, 12 g (0,15 Mol) Acetylchlorid. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther gelöst, mit Sodalösung neutral gewaschen und nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Entäthern i. V. destilliert. Es bestand in der Hauptsache aus *Acetyl-phenylpropionsäure-äthylester* (VI), der als gelbliches Öl vom Siedep.$_{16\ mm}$ bei 194—197° überging (13,9 g; Vorlauf und Nachlauf sehr gering). Aus der Sodallösung wurden durch Salzsäure 4,3 g *Acetyl-phenylpropionsäure* vom Schmelzp. 109—113° gefällt. Die Gesamtausbeute an Acetylderivaten betrug also über 80 Proc. d. Th.

4?-Acetyl-phenylpropionsäure, aus dem Äthylester durch Verseifen mit wäßrig-methanolischer Kalilauge gewonnen, krystallisiert aus heißem Wasser oder Benzol in farblosen Nädelchen vom bleibenden Schmelzp. 119°. Sie ist mäßig löslich in Äther und Petroläther, gut in Methanol, Eisessig, Essigester und Aceton.

4,847 mg Subst.: 12,230 mg CO_2, 2,690 mg H_2O.

$C_{11}H_{12}O_3$ Ber. C 68,72 H 6,30 Gef. C 68,82 H 6,21.

Ihr *Oxim* (aus 0,4 g der Säure in 10 ccm 1 n-Natronlauge durch 4-stündiges Erwärmen mit 0,2 g Hydroxylamin-chlorhydrat) krystallisiert aus heißem Wasser in farblosen, federartig gruppierten Nädelchen vom Schmelzp. 151—152°.

$C_{11}H_{13}O_3N$ Ber. N 6,77 Gef. N 6,66.

Ihr *Methylester* (aus der Säure durch Diazomethan) ist ein farbloses Öl, das auch bei längerem Aufbewahren bei 0° keine Neigung zum Erstarren zeigte. Sein *2,4-Dinitrophenyl-hydrazon* krystallisiert aus seiner Lösung in viel siedendem Methanol in dünnen, karminroten Nadeln vom Schmelzp. 163—164°.

$C_{18}H_{18}O_6N_4$ Ber. N 14,52 Gef. N 14,57.

Dinitrophenyl-hydrazon des Äthylesters: Derbe, rote Nädelchen vom Schmelzp. 146—147° (aus Essigester + Petroläther, Siedep. 80°).

$C_{19}H_{20}O_6N_4$ Ber. N 14,00 Gef. N 14,13.

Phenylpropionsäure-äthylester und Phenacetylchlorid.

Ansatz: 8,9 g (0,05 Mol) des Esters in 50 ccm Schwefelkohlenstoff, 15,5 g (0,1 Mol) Phenacetylchlorid. Das Reaktionsprodukt wurde durch halbtägiges Kochen mit 50 ccm Alkohol + 5 g konz. Schwefelsäure verestert und danach i. Hochv. fraktioniert. Bei 0,6 mm destillierten nach einem geringen Vorlauf zwischen 200° und 250° 8,5 g eines gelben Öles (A), oberhalb 300° 4,9 g eines orangefarbenen Öles, das bald Krystalle abschied (B). Der Rest, etwa 5 g, zersetzte sich bei weiterem Erhitzen.

A zerfiel bei nochmaliger Destillation in einen Vorlauf vom Siedep.$_{0,8\ mm}$ 210—232° und eine Hauptfraktion vom Siedep.$_{0,8\ mm}$ 232 bis 240° (6,4 g). Beide erstarrten im Eisschrank schnell zu einem salbenartigen Krystallmagma, das sich schon bei Raumtemperatur wieder verflüssigte. Es war augenscheinlich ein *Gemisch isomerer Phenacetyl-phenylpropionsäure-äthylester* (VII). Das *2,4-Dinitrophenyl-hydrazon* daraus war auch durch mehrfaches Umkrystallisieren auf keinen scharfen Schmelzp. zu bringen. Es bildete rote Nädelchen; sie flossen bei 94° zu einer trüben Schmelze zusammen, die sich erst bei 104° völlig klärte.

$C_{25}H_{24}O_6N_4$ Ber. N 11,76 Gef. N 11,66.

Bei der Verseifung lieferte das Estergemisch eine gelbliche, halbfeste Säure. Durch häufiges Umkrystallisieren erst aus Wasser (Extraktion aus der Hülse), dann aus Petroläther (Siedep. 80°) isolierten wir daraus *4?-Phenacetyl-phenylpropionsäure* in farblosen, glänzenden Blättern vom bleibenden Schmelzp. 135—136°, sehr schwerlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff.

4,408 mg Subst.: 12,275 mg CO_2, 2,360 mg H_2O.

$C_{17}H_{16}O_3$ Ber. C 76,08 H 6,02 Gef. C 75,95 H 5,99.

B wurde in 40 ccm siedenden Alkohols gelöst. Daraus schieden sich 0,9 g eines farblosen Krystallpulvers ab, aus der Mutterlauge davon bei freiwilligem Eindunsten nur Harz. Der Schmelzp. der Krystalle blieb nach vielfachem Umlösen erst aus Alkohol, dann aus Eisessig, dann wieder aus Alkohol bei 143—145°. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel eines *phenacetylierten Phenacetyl-propionsäure-äthylesters* (X).

4,996 mg Subst.: 14,325 mg CO_2, 2,840 mg H_2O.

$C_{27}H_{26}O_4$ Ber. C 78,22 H 6,33 Gef. C 78,20 H 6,36.

Phenylpropionsäure-methylester und Benzoylchlorid (Roell).

Ansatz: 8,2 g (0,05 Mol) des Esters in 50 ccm Schwefelkohlenstoff, 7 g (0,05 Mol) Benzoylchlorid. Aus dem neutral gewaschenen Reaktionsprodukt (10 g) wurde der *Benzoyl-phenylpropionsäure-methylester* i. V. herausfraktioniert und nach dem Erstarren durch Krystallisation aus Methanol gereinigt. Er bildete danach farblose Spieße und schmolz bei 74°. Ausbeute 5,8 g.

40,2 mg Subst.: 112,3 mg CO_2, 21,5 mg H_2O.

$C_{17}H_{16}O_3$ Ber. C 76,08 H 6,01 Gef. C 76,08 H 5,98.

Sein *2,4-Dinitrophenyl-hydrazon* bildete nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform + Methanol kugelige Aggregate orangeroter Nädelchen und schmolz bei 136°.

$C_{23}H_{20}O_6N_4$ Ber. C 61,59 H 4,50 Gef. C 61,34 H 4,33.

Durch methanolische Kalilauge wurde er sehr glatt zu *Benzoyl-phenylpropionsäure* verseift, die aus Methanol in farblosen, bei 97° schmelzenden Blättchen krystallisierte.

41,87 mg Subst.: 116,30 mg CO_2, 21,20 mg H_2O.

$C_{16}H_{14}O_3$ Ber. C 75,59 H 5,51 Gef. C 75,76 H 5,67.

Phenylpropionsäure-äthylester und Bernsteinsäure-anhydrid.

Ansatz: 4,45 g (0,025 Mol) des Esters in 50 ccm Schwefelkohlenstoff, 5 g (0,05 Mol) Bernsteinsäure-anhydrid. Nach der Zerlegung wurde die Schwefelkohlenstoffschicht abgetrennt, die wäßrige mit Methylenchlorid ausgezogen, beide Auszüge über Chlorcalcium getrocknet und eingedampft. Der Rückstand erstarrte schnell zu einem öldurchtränkten Krystallbrei. Nach dem Aufstreichen auf Ton hinterließ er 2 g *β-(ω-Carboxäthyläthyl-äthyl-benzoyl)-propionsäure* (IX). Nach je 2-maligem Umkrystallisieren aus Ligroin (Siedep. 80°) und Benzol bildete sie glasklare Blättchen vom Schmelzp. 113—114°.

4,959 mg Subst.: 11,790 mg CO_2, 2,880 mg H_2O.

$C_{15}H_{18}O_5$ Ber. C 64,72 H 6,52 Gef. C 64,84 H 6,50.

Die zugehörige *Oxo-dicarbonsäure* schmolz nach öfterem Umkrystallisieren erst aus siedendem Wasser, dann aus Alkohol bei 193—195°.

4,894 mg Subst.: 11,190 mg CO_2, 2,440 mg H_2O.

$C_{13}H_{14}O_5$ Ber. C 62,37 H 5,64 Gef. C 62,36 H 5,58.

V. Versuche mit β-Phenyl-propionitril.

β-Phenyl-propionitril und Acetylchlorid.

Ansatz: 6,55 g (0,05 Mol) des Nitrils in 50 ccm Schwefelkohlenstoff, 8 g (0,1 Mol) Acetylchlorid. Ausbeute an säurefreiem Reaktionsprodukt 8,3 g, Siedep.$_{16\ mm}$ der Hauptfraktion (7,25 g) 207—210°. Sie bildete ein gebliches, ziemlich zähflüssiges Öl, das beim Aufbewahren im Eisschrank nach einigen Tagen reichlich Krystalle (nach dem Abpressen auf Ton 4,7 g) abgeschieden hatte. Aus ihrer Lösung in Äther krystallisierten nach dem Verdünnen mit Petroläther (Siedep. 40°) und Animpfen im Eisschrank farblose Nädelchen von *β-(4-Acetyl-phenyl)-propionitril*. Sie schmolzen bei 44—46° und gaben beim Abbau mit Per-

manganat ausschließlich *Terephtalsäure* (Schmelzp. des Dimethylesters 139—140°).

30,15 mg Subst.: 2,18 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{11}H_{11}CN$ Ber. N 8,09 Gef. N 8,23.

2,4-Dinitrophenyl-hydrazon: Zinnoberrote Nadeln vom Schmelzp. 215° (aus Amylalkohol).

$C_{17}H_{15}O_4N_5$ Ber. N 19,83 Gef. N 19,85.

β-Phenyl-propionitril und Phenacetylchlorid.

Ansatz: 6,55 g (0,05 Mol) des Nitrils in 75 ccm Schwefelkohlenstoff, 11,55 g (0,075 Mol) Phenacetylchlorid. Das Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung des unverbrauchten Phenacetylchlorids einen halben Tag mit 50 ccm Wasser gekocht, in Methylenchlorid gelöst, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen und Abtreiben des Methylenchlorids fraktioniert. Bei 17 mm destillierte nach einem Vorlauf von 1,5 g von 270—310° ein zähflüssiges, gelbes Öl (5,7 g), das beim Verreiben mit etwas Alkohol schnell krystallisierte[1]). Es wurde in siedendem Alkohol (25 ccm) gelöst, aus dem sich beim Erkalten 3,4 g *4?-Phenacetyl-β-phenylpropionitril* (XI) in derben, farblosen Prismen vom bleibenden Schmelzp. 113—115° abschieden.

5,076 mg Subst.: 15,220 mg CO_2, 2,790 mg H_2O. — 24,3 mg Subst.: 1,20 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{17}H_{15}ON$	Ber. C 81,89	H 6,07	N 5,62
	Gef. „ 81,78	„ 6,15	„ 5,64.

β-Phenyl-propionitril und Benzoylchlorid.

Ansatz: 3,3 g (0,025 Mol) des Nitrils in 50 ccm Schwefelkohlenstoff, 7 g (0,05 Mol) Benzoylchlorid. Nach dem Zerlegen wurde die Schwefelkohlenstoffschicht abgetrennt und die wäßrige Schicht mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Beide Auszüge wurden eingedampft, die vereinigten Rückstände zur Hydrolyse nicht umgesetzten Benzoylchlorids 4 Stunden mit 100 ccm Wasser gekocht, mit Äther aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen und i. V. fraktioniert. Dabei wurden 2,1 g Hydrozimtsäurenitril zurückgewonnen. Danach destillierten 0,9 g *Benzoyl-hydrozimtsäure-nitril* (III) als schnell erstarrendes gelbliches Öl vom Siedep.$_{1\,mm}$ um 200°. Nach mehrfachem Umkrystallisieren erst aus

[1]) Aus dem Rückstand im Kolben ließen sich noch 1,9 g eines gelben Öles vom Siedep.$_{0,6\,mm}$ 320—340° übertreiben, das beim Aufbewahren ebenfalls Krystalle ausschied (*Nitril der Phenaceto-phenacetyl-phenylpropionsäure* X?), aber nicht mehr näher untersucht werden konnte.

Benzol + Ligroin (Siedep. 80°), dann aus wenig Alkohol bildete es farblose Nädelchen vom Schmelzp. 83—84°, identisch mit dem bei der Benzoylierung des Hydrozimt-aldoxims erhaltenen Stoff.

5,192 mg Subst.: 15,550 mg CO_2, 2,620 mg H_2O. — 17,15 mg Subst.: 0,87 ccm N (24°, 753 mm).

$C_{16}H_{13}ON$	Ber.	C 81,66	H 5,57	N 5,96
	Gef.	„ 81,68	„ 5,65	„ 5,78.

β-Phenyl-propionitril und Bernsteinsäure-anhydrid.

Ansatz: 6,55 g (0,05 Mol) des Nitrils in 50 ccm Schwefelkohlenstoff, 10 g (0,1 Mol) Bernsteinsäure-anhydrid. Erste Aufarbeitung wie vorher. Nach dem Abtreiben von Schwefelkohlenstoff und Methylenchlorid blieb ein braunes Öl zurück, aus dem sich am nächsten Tage 0,6 g *β-(4,ω-Cyanäthyl-benzoyl)-propionsäure* (XII) in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 145—148° abgesetzt hatten. Das davon abgesaugte Öl wurde mit Äther verdünnt und durch Ausschütteln mit Sodalösung entsäuert. Es enthielt danach noch 5,1 g Phenylpropionitril vom richtigen Siedepunkt. Aus dem sodaalkalischen Auszug fällte Salzsäure ein öliges Säuregemisch (0,9 g), das beim Impfen mit der Säure vom Schmelzp. 145—148° noch 0,25 g von dieser absetzte. Die Gesamtmenge wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert, aus dem sie in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 151 bis 152° herauskam.

5,073 mg Subst.: 12,590 mg CO_2, 2,700 mg H_2O. — 20,6 mg Subst.: 1,12 ccm N (23°, 753 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N$	Ber.	C 67,50	H 5,67	N 6,06
	Gef.	„ 67,69	„ 5,96	„ 6,21.

Beim Kochen mit alkoholischer Hydrazinhydratlösung verwandelte sich die Säure in *6-(4,ω-Cyanpropyl-phenyl)-3-oxo-2,3,4,5-tetrahydropyridazin*, das beim Erkalten in farblosen Blättchen ausfiel und nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 173° schmolz.

13,15 mg Subst.: 2,13 ccm N (23°, 757 mm).

$C_{13}H_{13}ON_3$ Ber. N 18,51 Gef. N 18,61.

Binäre Systeme, zusammengesetzt aus Nitrilen und Halogeniden des Titans, Zinns und Antimons;

von *N. A. Puschin*, *M. Ristić*, *I. Parchomenko* und *J. Ubović*.

Mit 5 Figuren im Text.

[Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Belgrad.]

(Eingelaufen am 10. Juni 1942.)

Auf die Tatsache, daß die organischen Nitrile mit Halogeniden der Schwermetalle krystallisierte Verbindungen geben, hat schon vor 80 Jahren W. Henke[1]) hingewiesen, welcher die Verbindungen des Aceto-, Propio-, Capro- und Benzonitrils mit den Halogeniden des Zinks, Zinns, Antimons, Titans, Goldes und Platins untersuchte. Er behauptete, daß manche von den Verbindungen, die er gewonnen hatte, sogar ohne Zersetzung destilliert werden können. In neuerer Zeit befaßten sich mit der Frage der Bildung von Verbindungen zwischen Titantetrachlorid und Propio- und Benzonitril H. Ulich, E. Hertel und W. Nespital[2]), sowie auch E. Hertel und A. Demmer[3]).

In unserer Arbeit wird über Ergebnisse berichtet, welche bei der Untersuchung von binären Systemen, zusammengesetzt aus Halogeniden des Titans, Zinns und Antimons und *Propio-*, *Benzo-*, *o-*, *m-* und *p*-Tolunitril, gewonnen wurden. Zur Untersuchung wurde die Methode der thermischen Analyse angewandt. Für jedes Gemisch wurde nach Möglichkeit die ganze Abkühlungskurve untersucht. Niedrige Temperaturen wurden mittels Thermoelement gemessen. Außer den Abkühlungskurven wurden, zwecks größerer Genauigkeit, auch die Temperaturen des vollständigen Schmelzens der krystalli-

[1]) A. 106, 280 (1858).
[2]) Z. phys. Ch. B. 17, 21 (1932).
[3]) A. 499, 134 (1932).

sierten Mischungen bestimmt. In Fällen, bei denen es zur Unterkühlung kam, wurde die Krystallisation durch Impfen mit entsprechenden Krystallen hervorgerufen. Diejenigen Mischungen, welche sich beim Erwärmen leicht zersetzten, wurden für jede Messung frisch hergestellt.

Das Vermischen der Nitrile mit den Halogeniden des Titans, Zinns und Antimons ist gewöhnlich mit einer bedeutenden Wärmeentwicklung verbunden; die entstehenden Verbindungen schmelzen bedeutend höher als die Komponenten. Das Erwärmen und Abkühlen hoch schmelzender Mischungen beim Aufnehmen von Abkühlungskurven wurde in flüssigem Paraffin vorgenommen. In manchen Fällen geht die Reaktion sehr lebhaft von statten und bleibt nicht bei der Bildung von Molekülverbindungen, sondern führt zu weitgehenden Umsetzungen.

Die Verbindungen, welche Titantetrachlorid mit Propio-, Benzo- und p-Tolunitril bildet, sind *gelb* gefärbt.

Systematisch haben wir mit Hilfe der Methode der thermischen Analyse 10 binäre Systeme untersucht, qualitativ dagegen noch viele andere Kombinationen der Nitrile mit den Halogeniden, wobei sich unter anderem erwies, daß Cyanwasserstoff und Acetonitril mit Zinntetrachlorid hoch schmelzende Verbindungen bilden, die sich beim Schmelzen zersetzen. Aus diesem Grunde konnten diese binären Systeme mit Hilfe der Methode der thermischen Analyse nicht untersucht werden. Die Mischungen von Cyanwasserstoff und Benzonitril mit $AsCl_3$, die von Acetonitril mit $SnBr_4$, PCl_3, $AsCl_3$, $AsBr_3$, $SbBr_3$, sowie die Mischungen von Propionitril und Benzonitril mit $SnBr_4$ bleiben auch bei Zimmertemperatur flüssig.

Wasser zersetzt die Verbindungen der oben erwähnten Halogenide mit Nitrilen leicht, weshalb die Untersuchungen bei Luftausschluß vorgenommen wurden. Die gewonnenen Resultate sind in Tab. 1—10 und Fig. 1—5 wiedergegeben.

In den Tabellen bedeutet:

ϑ die Temperatur des vollständigen Schmelzens der krystallisierten Mischung;

t_1 die Temperatur des Ausscheidens der ersten Krystalle;

t_2 die Temperatur der vollständigen Krystallisation der Mischung.

1. $TiCl_4 + C_2H_5CN$ (mit M. Ristić).

Mol.-Proc. Propionitril	0	7	12	18	19	24	30	32	35,5	39	45,5	50
t_1	−23	80	85,5	—	88	88,5	89,5	90	91,5	93,5	97,5	100
t_2	—	—	—	−23,5	—	—	—	—	—	—	—	—
Mol.-Proc. Propionitril	51,5	52,5	55	56	65,5	74	82,7	83	100	—	—	—
t_2	99	98	93	91,5	74,5	56	12,5	8,5	−104	—	—	—

2. $TiCl_4 + C_6H_5CN$ (M. R.).

Mol-Proc. Benzonitril	0	11	25	35,5	50	54,5	60	67	77	86,5	100
t_1	−23	137	157	166	174	177	179	180	166	115	−12,5
t_2	—	—	−25	—	—	—	—	—	—	−20	—

3. $TiCl_4 + p\text{-}CH_3C_6H_4CN$ (M. R.).

Mol-Proc. p-Tolunitril	0	10	20	30	40	50	60	66	70	75	80,5	86,5	100
t_1	−23	92,5	107	121,5	133	142	151	153	140	122	99	69	30
t_2	—	—	—	−24,5	—	—	—	—	—	9	—	25	—

4. $SnCl_4 + C_2H_5CN$ (M. R.).

Mol-Proc. Propionitril	0	11	23,5	34,5	44	56	60	65	66,6	70	72	74	83	100
t_1	−33	+23	35	45	54	66	71	75	76,5	73,5	71,5	66	31	−104
t_2	—	—	−34	—	−35	—	—	—	—	—	—	—	—	—

5. $SnCl_4 + C_6H_5CN$ (M. R.).

Mol-Proc. Benzonitril	0	13	20	31	40	46,5	53,5	65	66,6	76,5	80	89	100
t_1	−33	54,5	66	81	91,5	98	104	108	109	104	100	80	−12,5
	—	—	−34	—	−41	—	—	—	—	—	—	—	—

6. $SnCl_4 + o\text{-}CH_3C_6H_4CN$ (M. R.).

Mol-Proc. o-Tolunitril	0	10,5	20	30,5	41	50,5	60	66,7	69,5	79,5	84	100
t_1	−33	36	47,5	56	63	67	70	73	71,5	54	41	−14
t_2	—	—	−35	—		—		—	—	—	−19	—

7. $SnCl_4 + m\text{-}CH_3C_6H_4CN$ (J. Ubović).

Mol-Proc. m-Tolunitril	0	8,5	18	30	40	50	60	66,6	70	80	88,5
t_1	−33	14	42	62	75,5	86,5	94,5	97	95	86	64,5

Wie aus Fig. 1—4 ersichtlich ist, sind die Zustandsdiagramme der sieben oben erwähnten binären Systeme untereinander sehr ähnlich. Die Schmelzkurve steigt rasch vom Krystallisationspunkt des $TiCl_4$ bzw. $SnCl_4$ an, bildet bei der

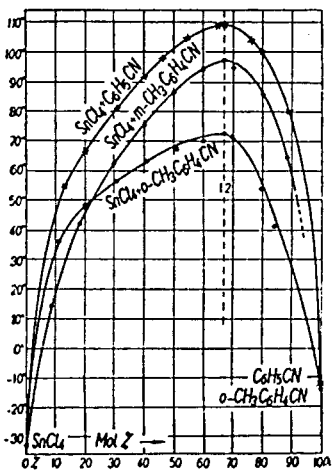


Fig. 1.

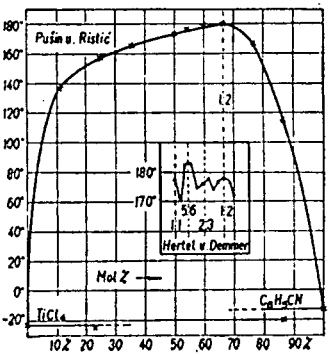


Fig. 3.

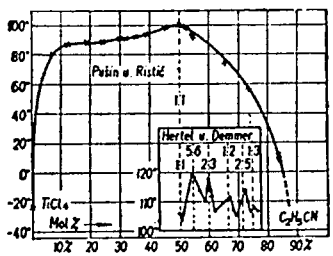


Fig. 2.

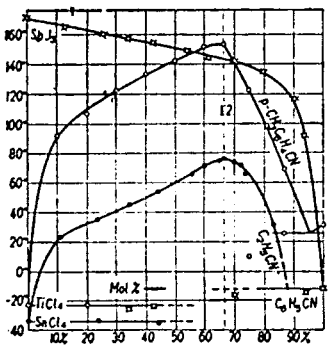


Fig. 4.

Konzentration 66,6 Mol-Proc. Nitril ein Maximum und fällt darauf steil bis zum Schmelzpunkt des Nitrils. Nur im System $TiCl_4$-Propionitril befindet sich das Maximum der Kurve bei der Konzentration 50 Mol-Proc. von jeder Komponente. Daraus kann man schließen, daß $TiCl_4$ mit Benzo- und o-Tolunitril, und $SnCl_4$ mit Propio-, Benzo-, o- und m-Tolunitril Ver-

bindungen vom Typus 1 Mol $TiCl_4$ bzw. $SnCl_4$ zu 2 Mol Nitril bildet, während die Verbindung des $TiCl_4$ mit Propionitril äquimolekulare Zusammensetzung besitzt. Die Krystallisationstemperaturen der angeführten Verbindungen sind folgende:

$TiCl_4 \cdot C_2H_5CN$	100°	$SnCl_4 \cdot 2C_6H_5CN$	109°
$TiCl_4 \cdot 2C_6H_5CN$	180°	$SnCl_4 \cdot 2o\text{-}CH_3C_6H_4CN$ . .	73°
$TiCl_4 \cdot 2p\text{-}CH_3C_6H_4CN$ . .	153°	$SnCl_4 \cdot 2m\text{-}CH_3C_6H_4CN$ . .	97°
$SnCl_4 \cdot 2C_2H_5CN$	76,5°		

Unsere Resultate bestätigen hinsichtlich der Zusammensetzung der Verbindungen die von H. Ulich, E. Hertel und W. Nespital[1]) nach anderen Methoden gewonnenen Ergebnisse. Diese Forscher untersuchten die Molekulargewichts- und Polarisationskurven der Mischungen von $TiCl_4$ und $SnCl_4$ mit Propio- und Benzonitril in benzolischer Lösung und schlossen daraus auf die Existenz der äquimolekularen Verbindung $TiCl_4 \cdot C_2H_5CN$ und der Verbindung $SnCl_4$ mit 2 Mol Propio- und Benzonitril. Außerdem nehmen die erwähnten Autoren an, daß neben der äquimolekularen Verbindung $TiCl_4 \cdot C_2H_5CN$ auch eine Verbindung mit 2 Mol Propionitril (Schmelztemperatur 112°) existiert. Der Verbindung von $TiCl_4$ mit Benzonitril schreiben sie äquimolekulare Zusammensetzung und den Schmelzp. 178° zu, zum Unterschied von der unserigen mit 2 Mol Benzonitril, $TiCl_4 \cdot 2C_6H_5CN$, mit etwa der gleichen Schmelztemperatur (180°). Ein Anzeichen für die Existenz der Verbindung $TiCl_4 \cdot 2C_2H_5CN$ und $TiCl_4 \cdot C_6H_5CN$ ist auf unseren Diagrammen nicht vorhanden.

E. Hertel und A. Demmer untersuchten die Mischungen von $TiCl_4$ mit Propio- und Benzonitril auf zwei Weisen: präparativ und mit Hilfe der thermischen Analyse nach Rheinboldt[2]). Ihre Zustandsdiagramme unterscheiden sich so sehr von den unsrigen, daß wir sie zum Vergleich in Fig. 2 und 3 wiedergeben. Sie behaupten, daß $TiCl_4$ mit Propionitril mindestens 6 Verbindungen bildet, in denen die stöchiometrischen Verhältnisse des $TiCl_4$ zu Propionitril durch die

[1]) a. a. O.

[2]) H. Rheinboldt, J. pr. [2] **111**, 242 (1925); **112**, 187 (1926).

Zahlen 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 2 : 3, 2 : 5 und 5 : 6 charakterisiert werden. Mit Benzonitril bildet nach ihrer Meinung das $TiCl_4$ mindestens 5 Verbindungen mit den molekularen Verhältnissen 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 2 : 3 und 5 : 6. Die Verbindungen, in welchen die Komponenten im Verhältnis 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 stehen, haben sie angeblich auch präparativ dargestellt.

Es muß bemerkt werden, daß alle 5 bzw. 6 Verbindungen, welche sie aufgefunden haben, in beiden Systemen im engen Konzentrationsbereich von 50—75 Mol-Proc. Nitril liegen.

In unseren Zustandsdiagrammen ist von allen Verbindungen, welche E. Hertel und A. Demmer anführen, nur eine deutlich ausgeprägt, und zwar im System $TiCl_4$ + Propionitril: $TiCl_4 \cdot C_2H_5CN$, und im System $TiCl_4$ + Benzonitril: $TiCl_4 \cdot 2C_6H_5CN$.

Trotz sorgfältiger Überprüfung der Schmelzdiagramme unter Ermittelung von Abkühlungskurven, konnten wir die Ergebnisse von Hertel und Demmer nicht bestätigen. Die Ursache für diese Unstimmigkeiten in den Resultaten liegt wahrscheinlich darin, daß sich die Verbindungen von $TiCl_4$ mit Propionitril und Benzonitril beim Erwärmen zersetzen unter Bildung höher schmelzender Substanzen. Verschiedene Schmelztemperaturen über 100° und zwischen 170—185°, welche Hertel und Demmer beobachtet haben, sind wahrscheinlich den Zersetzungsprodukten dieser Verbindungen zuzuschreiben.

Unsere Diagramme für die Systeme $TiCl_4$ + Propionitril und $TiCl_4$ + Benzonitril sind in guter Übereinstimmung mit den anderen 7 Diagrammen, welche für $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SnBr_4$ und $SbCl_3$ mit allen 5 Nitrilen gewonnen wurden.

Zinntetrabromid und o-Tolunitril. Antimontrichlorid und p-Tolunitril.

Das Zustandsdiagramm $SnBr_4$ + o-Tolunitril setzt sich aus 2 Ästen zusammen (Fig. 5). Der eine geht von reinem $SnBr_4$ bis zum eutektischen Punkt, welcher bei der Konzentration von 9 Mol-Proc. o-Tolunitril und der Temperatur 25° liegt. Der zweite geht vom eutektischen Punkte bis zum

reinen o-Tolunitril und hat bei der Konzentration von 50 Mol-Proc. ein Maximum.

Das Zustandsdiagramm des Systems $SbCl_3$ + p-Tolunitril besteht aus 3 Zweigen (Fig. 5). Der mittlere, welcher bei 50 Mol-Proc. jeder Komponente ein Maximum besitzt, schneidet die beiden seitlichen in den eutektischen Punkten, welchen

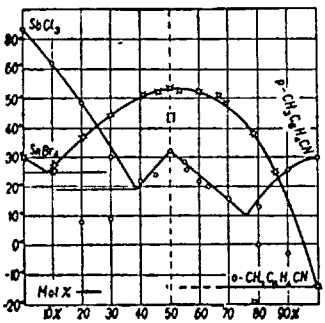


Fig. 5.

folgende Koordinaten entsprechen: 1. etwa 39 Mol-Proc. p-Tolunitril und 19° und 2. 75 Mol-Proc. p-Tolunitril und 10°.

8. $SnBr_4 + o\text{-}CH_3C_6H_4CN$ (mit M. Ristić).

Mol-Proc. o-Tolunitril	0	10,5	20,5	30	41	45,5	50	53	60	66,6	69,5	78,5	86	100
t_1	30	27	37	44,5	51	52	53	52,5	52	51	48	38	25	−14
t_2	—	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	−20	—	—

9. $SbCl_3 + p\text{-}CH_3C_6H_4CN$ (mit I. Parchomenko).

Mol-Proc. p-Tolunitril	0	10	20	30	40	45	50	55	56	60	63	70	80	90	100
ϑ	73	62	48,5	30	21,5	24	32	28	25,5	21,5	20	16	13	25,5	30
t_2	—	—	8	9	—	—	—	—	—	—	—	—	0	−3	—

Aus dem Angeführten ersieht man, daß $SnBr_4$ mit o-Tolunitril sowie auch $SbCl_3$ mit p-Tolunitril äquimolekulare Verbindungen vom Erstarrungsp. 53° bzw. 32° geben.

10. $SbJ_3 + C_6H_5CN$ (mit I. Parchomenko).

Mol-Proc. Benzonitril .	0	13	25,5	34	42,5	54	61,5	70	80	90	94	100
t_1	171	165	160	157	154	149	144,5	141,5	135	117	92	−12,5
t_2	—	—	—	−26	−24	—	—	—	−16	—	−15	—

Das Zustandsdiagramm besteht aus einem Aste, welcher vom Schmelzpunkt des SbJ_3 bis zu der Konzentration von 85 Mol-Proc. Benzonitril sehr langsam und von hier aus bis zur Krystallisationstemperatur des reinen Benzonitrils steil abfällt (Fig. 4). Demzufolge bildet sich beim Verschmelzen von SbJ_3 mit Benzonitril keine Molekülverbindung und im Krystallzustand besteht die Mischung aus zwei Arten von Krystallen.

Das binäre System Titantetrachlorid-m-Dinitrobenzol;

von *Eduard Hertel.*

Entgegnung auf die Arbeit von N. A. Puschin, Lj. Nikolič, A. Radojčin und T. Voroponova[1]).

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Danzig.]

[Eingelaufen am 12. Oktober 1942.]

In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichten Puschin und Mitarbeiter u. a. über phasentheoretische Untersuchungen am binären System Titantetrachlorid: m-Dinitrobenzol und kommen zu dem Schluß, daß ihre Befunde nicht mit den Ergebnissen einer Arbeit von E. Hertel und A. Demmer[2]) (H. und D.) in Einklang zu bringen seien. Der Widerspruch ist jedoch nur scheinbar.

H. und D. haben auf präparativem Wege 3 Molekülverbindungen von Titantetrachlorid mit m-Dinitrobenzol erhalten. Die *Verbindung 2 : 1* ist leicht und gut reproduzierbar zu erhalten und hat den Schmelzpunkt 65° in Übereinstimmung mit H. Reihlen und A. Hake[3]), die 64° angeben.

Die *Verbindung 4 : 1* wurde von H. und D. sicher einmal gefaßt, die Analyse war zufriedenstellend, Schmelzp. 115°. Es gelang, diese Verbindung einmal in einer für die Untersuchung hinreichenden Menge zu erhalten. Einige Versuche zu ihrer Reproduktion erbrachten immer wieder 2 : 1. Daß wir aber von der Existenz dieser Verbindung „anscheinend selbst nicht ganz überzeugt" gewesen sind, haben wir nicht zum Ausdruck gebracht und müssen wir nachdrücklich bestreiten. Jeder Experimentator, der sich mit morphologischen Studien an labilen Systemen befaßt, führt Klage darüber, daß manche Verbindungen und Modifikationen, die er einmal auf Anhieb erhalten hat, jeder Bemühung um eine Reproduktion widerstehen, sobald Keime der leichter krystallisierenden Konkurrenten Gefäße und Laboratoriumsluft verseucht haben. Ich bin solchen Erscheinungen nur allzu häufig selbst begegnet.

Die *Verbindung 1 : 1* haben wir — wie wir heute zu wissen glauben — damals nicht in Händen gehabt, sondern unser Produkt war die *Verbindung 3 : 2* — wie wir aus Analyse und Schmelzpunktsdiagramm hätten schließen sollen. Wir waren in der Suche nach 1 : 1 befangen und haben uns geirrt, indem wir die saubere Phase 3 : 2 für unreines 1 : 1 gehalten haben.

[1]) A. 551, 259 (1942).

[2]) E. Hertel u. A. Demmer, A. 499, 134 (1932).

[3]) H. Reihlen u. A. Hake, A. 452, 47 (1927).

Entscheidend ist nun — und das kommt in unserer Arbeit klar zur Darstellung —, daß die klare Schmelze der Verbindung 2 : 1 oberhalb ihres Schmelzp. 65° beim Impfen mit einer Spur von 4 : 1 wieder erstarrt und dann erst bei 95° durchschmilzt. Durch das Impfen mit 4 : 1 wird aus der Schmelze eine $TiCl_4$-reichere Phase zur Abscheidung gebracht, die sich bei höherer Temperatur — eben 95° — in der m-Dinitrobenzol enthaltenden Schmelze löst. Bei weiterer Zugabe von 2 : 1 wird auch dieses umgewandelt. Es handelt sich hier nicht um eine Zersetzung, sondern um eine Disproportionierung.

Die Herren Puschin und Mitarbeiter (P. u. M.) haben offenbar bei ihren Abkühlungsanalysen immer mit dem leicht zugänglichen Präparat 2 : 1 geimpft, bzw. dessen spontane Krystallisation abgewartet. Sie arbeiten zudem immer mit unterkühlten Schmelzen, d man selbst bei der Zusammensetzung 2 : 1 finden sie als Erstarrungspunkt 60° (statt 65° nach H. u. D. oder 64° nach R. u. H.) und das Schmelzpunktsmaximum, das bei der Zusammensetzung 2 : 1 zu erwarten ist, kommt nicht heraus.

Die von den Autoren S. 266 gegebene Interpretation ihrer Fig. 4 ist völlig verfehlt. Die Schmelzpunktskurve für das System Titantetrachlorid: m-Dinitro*toluol* hat ein Maximum bei der Zusammensetzung 2 : 1. Die Existenz dieser Verbindung ist also gesichert. Dagegen hat die Kurve bei der Zusammensetzung 1 : 1 ein ausgesprochenes Minimum, wie es für ein *Eutektikum* gar nicht charakteristischer sein kann! Von einem Existenzbeweis einer bei 43° schmelzenden Molekülverbindung 1 : 1 kann also absolut nicht die Rede sein. Die Phasenlehre führt eindeutig zu dem Schluß, daß hier ein Eutektikum zwischen der Molekülverbindung 2 : 1 und der Komponente m-Dinitrotoluol vorliegt. Bei der Schmelzpunktskurve für das System Titantetrachlorid: m-Dinitrobenzol liegen die Verhältnisse analog. Hätten die Autoren die Verbindung 2 : 1 nach H. u. D. oder R. u. H. präparativ sauber dargestellt und mit ihr geimpft, so hätte sich auch das Maximum bei 2 : 1 klar herausarbeiten lassen und in der Gegend von 50 Mol-proc. Titantetrachlorid wäre das Eutektikum klar in Erscheinung getreten. Wie gering übrigens die Neigung zur spontanen Krystallisation auch der Verbindung 2 : 1 ist, geht auch aus der Inkonstanz der eutektischen Haltepunkte hervor, die die Autoren wohl kaum als reproduzierbare Daten aufgefaßt haben wollen. Wäre es den Autoren gelungen, präparativ eine Titantetrachlorid-reiche Molekülverbindung zu fassen, so hätten sie durch Impfen hiermit auch einen anderen Verlauf der Schmelzpunktskurve erhalten können. Da die Ti-reichen Phasen aber durch sehr geringe Neigung zur spontanen Keimbildung ausgezeichnet sind, muß ihre Krystallisation aus Schmelzen durch entsprechendes Impfen erzwungen werden, wie das H. und D. auch gelungen ist. Welchen Verlauf der Schmelzknrve man findet, hängt von der Mannigfaltigkeit des präparativ zu gewinnenden Impfmaterials ab.

Aus dem Auftreten eines Schmelzpunkts-Maximums im Zustands-Diagramm kann immer auf die Existenz einer Verbindung entsprechender

Zusammensetzung geschlossen werden. Wird hingegen eine Verbindung auf präparativem Weg erhalten, tritt aber im Schmelzdiagramm beim Arbeiten mit spontaner Keimbildung nicht in Erscheinung, so ist letzteres kein Beweis für die Nichtexistenz der Verbindung. Man darf es also nie an präparativen Bemühungen um die Gewinnung weiterer Molekülverbindungen fehlen lassen, wenn im Schmelzpunktsdiagramm nur eine Phase durch spontane Keimbildung auftritt, und man darf das Nichterscheinen einer Phase im Schmelzpunktsdiagramm nicht als Beweis gegen die Existenzmöglichkeit einer Phase ansehen, die auf präparativem Weg gewonnen werden konnte.

Wie so oft muß im System $TiCl_4$-m-Dinitrobenzol die Krystallisation der Phasen, die keine Neigung zur spontanen Keimbildung haben, durch Impfen erzwungen werden. Impft man *unter* 65° mit 2:1, so krystallisiert diese Phase aus, impft man oberhalb 65° mit 4:1, so fallen $TiCl_4$-reichere Phasen aus. Welchen Verlauf der Schmelzkurve man findet, hängt von der Mannigfaltigkeit des präparativ zu gewinnenden Impfmaterials ab.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Herren Puschin u. Mitarb. bei der Aufnahme des Zustandsdiagramms des Systems $TiCl_4$-m-Dinitrobenzol so gearbeitet haben, daß im Bereich bis 50 Mol.-Proc. $TiCl_4$ in primärer Krystallisation aus unterkühlten Schmelzen immer 2 $TiCl_4$-m-Dinitrobenzol spontan oder durch Animpfen gebildet wurde. Das Eutektikum zwischen den Phasen 2 $TiCl_4$-m-Dinitrobenzol und Dinitrobenzol liegt zufällig bei ungefähr 50 Mol.-Proc $TiCl_4$. Daß die Autoren andere Phasen nicht gefunden haben, liegt daran, daß es ihnen an geeignetem Impfmaterial fehlte.

Berichtigung.

Bd. 552, S. 112, Zeile 19 von oben:

C 63,17 statt 61,17.

(Abgeschlossen am 19. November 1942.)

Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. H. Wieland, München; für den Anzeigenteil: Anton Burger, Berlin-Tempelhof — Verlag Chemie, G. m. b. H. (Geschäftsführer: Senator e. h. H. Degener), Berlin W 35, Woyrschstr. 37
Zur Zeit ist Anzeigen-Preisliste Nr. 3 gültig — Printed in Germany
Druck: Metzger & Wittig, Leipzig